This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received May , 1897
Accession No. 65815 . Class No.
CHEMISTRY
LIBRARY

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXIV. JAHRGANG (IV. FOLGE. V. JAHRGANG) BAND II.

JULI BIS DEZEMBER 1893.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. E. FROMM IN FREIBURG IN B. — DR. HEFELMANN IN DRESDEN. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. F. MUHLERT IN GENF. — PROF. DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM. — R. W. PALMAER IN UPSALA. — DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. V. WACHTER IN NÖRDLINGEN. — DR. J. WAGNER IN LEIPZIG. — DR. A. WIHTOL IN ST. PETERSBURG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1893.

CHEMISTRY
LIBRARY

65815

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Systematisches Register.

I. Physikalische Chemie.

Allgemeines.

Beschlüsse d. internationalen, in Genf versammelten Kongresses zur Regelung d. chem. Nomenklatur 314.

Gase.

Tabellen zur Reduktion v. Gasvolumen f. verschiedene Drucke 67.

Elektrizität.

Leitung d. Elektrizität durch Metalle 5.
Galvanisches Element mit Cd u. Ammoniaksalz 5. Elektrometrische Analyse 132. Abnorme elektromotorische Kräfte d. Quecksilbers 133. Bedeutung d. elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen 675. Kupfernitrat im Voltameter 900. Darst. v. Platten oder Elektroden für Sekundärbatterien 958*. Sekundärbatterien 958*.

Licht.

Intensitätsbest. d. Strahlen 133.
Einfl. d. Halogene auf d. optischen Wert v. Verbb. mit doppelter Bindung 134. 557. Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen 249. Anormale Zunahme des Brechungsvermögens der Anilinbasen 557. Refraktometrische Unterss. 900.
Absorptionsspektra einiger Chromverbb. 5. Flammenspektra bei hohen Temperaturen 249. Das ultrarote Spektrum d. Chlors u. d. Chlorwasserstoffes 902.
Rotationsvermögen der Salze in Lsg. 249. Drehungsvermögen homologer Äther aktiver Substanzen 250. Einfl. organischer Lösungsmittel auf d. Rotationsvermögen 250. 1076. Superposition der optischen Wirkgg. 250. Rotationsvermögen der Äther der Valerian- und Glycerinsäure 250. Rotationsvermögen von Körpern einer homolgen Reihe 465. Elektromagnetische Drehung d. Polarisationsebene in Fll. und Salzlsgg. 465. Polarimetrische Beobachtungen 708. Drehung d. Polarisationsebene im Maticocampher 790. Elektromagnetische Drehung einiger Säuren u. Salze 1042. Optisches Drehvermögen und elektrolytische Dissociation 1042.
Ein neuer Photolyt 135. Lichtstärke und chem. Wrkg 409.
Leclanché-Element 5.

Apparate.

Luftthermometer 1. Glycerin als Heizfl. 3. Destillieraufsatz 3. Luftbad mit Luftzirkulation 4. Luftbad mit konstanter Temperatur u. Luftzirkulation 4. Verhütung d. Springens v. Einschmelzröhren 64*. Dochtloser Benzinbrenner 129. Thermostat 129. Extraktionsapp. 129. App. für Schwefelwasserstoffentwicklung 131. Baroskop 313. Das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° C. 313. Kohlensäureapparat 345. Destillieraufsatz 345. Eine neue Dynamomaschine 345. Muffelofen 346. Trockenofen 513. Messung v. Temperaturen bis 550° 513. Lampe für konstante monochromatische Flammen 514. Verbesserter Extraktionsapp. 514. Torsion's Viskosimeter 516. Neue Laboratoriumsapparate 517. Trichter 518. Neuer Universalapp.

518. Neuer Hahn für Vakuumexsikkatoren 518. Reitersicherung an analytischen Wagen 519. Gasofen 553. Perforierapparat 554. Volumenometer 554. Neue hydrostatische Wage 555. Akkumulator 556. Best. d. Erstarrungspunktes d. Fette 673. Lichtabsorption mittels d. Heintz'schen Lampenofens 673. Neue Thermometerfüllung 674. Differenzialmanometer 674. Ein neuer Wägeapp. 675. Filtriertrichter mit isolierenden Erhöhungen 705. Manokryometer 705. Filtriertrichter 705. Neuerungen bei Polarimetern 785. Extraktionsapp. 786. 1041. Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Gase 788. Automatischer Extraktionsapparat 788. Umgeänderter Kipp'scher App. 789. Neuer Schwefelwasserstoffapp. 897. 1041. 1073. Gasvolumeter von allgemeiner Anw. 897. Minimalgasgebläse 1041. Wasserabkochapparat 1041. Selbstthätige Vorrichtung zum Filtrieren 1073. Selbstthätige Spiritus-Gebläselampe 1074.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Zahl d. gesättigten Lsgg. bei Doppelsalzsystemen 5. Modifikation d. Raoult'schen Gesetzes 5. Abweichungen v. d. Gasgesetzen d. Lsgg. 6. Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur 6. Zustand d. Körper in Lsgg. 6. Einige Schmelzpunktsbest. 6. Best. d. Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlsgg. 7. Geruch d. Körper d. Fettreihe 135. Bedingungen d. chem. Umsetzung 135. Depolarisatoren 136. 791. Thermische Eigenschaften d. Dämpfe 137. Einfl. d. Feuchtigkeit auf d. chem. Wrkg. 137. Relative Stärke einiger Verbb. v. schwach saurem Charakter 137. Allgemeine Methode der chem. Synthese 137. Siedepunkt von Salzlsgg. 138. Kapillare Trennung von gelösten Substanzen 138. Kryohydratische Quintupelpunkte 139. Unterss. über Salzlsgg. 139. W. als katalytische Substanz 139. Gefrierpunkte v. Chlornatriumlsgg. 140. Wasserstoffionabspaltung bei d. sauren Salzen 140. Osmotischer Druck 140. 316. Färbung d. Ionen 141. 315. Die Dichten einiger Gase u. die Zus. d. W. 141. Existenz v. Doppelsalzen in Lsgg. 185. Bildg. übersättigter Lsgg. 185. 468. Anww. d. Raoult'schen Gesetzes 186. Kritische Größen einiger organ. Verbb. 186. Graphochem. Rechnen 188. Molekulargewicht v. H_2O_2 u. Benzoylsuperoxyd 188. 315. Dampftensionen d. Fettss. 189. Affinitätsgrößen aromatischer Amidosulfonss. 189 Labile Gleichgewichtszustände v. Salzlsgg. 189. Vermeintliche Diffusion von Gasen durch Kautschukmembran 250. Die Atomgewichte v. Stas 250. Siedepunkt homologer Verbb. 251. Best. von Flammentemperaturen 251. Behandlung v. Fll. mit Gasen 251. Verb. trockener Gase 251. Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper 315. Darst. des periodischen Gesetzes 315. Volumänderungen in wss. Lsgg. 316. Bemerkung über eine Notiz v. H. Cornelius 316. Best. d. kritischen Volums 316. Osmotischer Druck 316. 929. Binnendrucke in Lsgg. 317. Chemische Gleichgewichtszustände 317. 930. Prinzipien d. Theorie d. chem. Formen 409. Schmelzung u. Verflüchtigung durch d. elektrischen Lichtbogen 410. Gefrierpunkt verdünnter Lsgg. v. Chlornatrium 410. Verh. d. thermischen u. kalorischen Größen bei der kritischen Temperatur 411. Energien d. fortschreitenden und inneren Bewegung d. Gasmoleküle 411. Spez. Gewichte d. einfachen Körper im periodischen System der Elemente 411. Die latenten Verdampfungswärmen einiger organ. Verbb. 412. Der kritische Punkt 466. Löslichkeit schwer löslicher Körper im W., beurteilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit d. Lsgg. 466. Dissociation des W. 467. Zustand der Materie beim kritischen Punkt 467. Dissociationsdruck 467. Leitfähigkeit v. Lsgg. 468. Elektrolyse v. Alkalisalzen 519. Erfinder d. Methode d. Schwebens zur Dichtebest. bei festen Körpern 520. Best. d. Löslichkeit einiger sogenannter unlöslicher Salze 521. 676. Nichtelektrolytische Dissociation in Lsgg. 521. Kolloidale Modifikationen krystallisierbarer Salze 521. Stärkelsgg. 557. Absorptionsspektrum d. Lsgg. einiger Chromoxalate d. blauen Reihe 558. Stereochemie od. Motochemie? 559. Ermittelung d. stereochemischen Winkelgrößen auf krystallographischem Wege 676. Eigenschaften d. Lsgg., welche Amin mit Säuren bilden 676. Molekularbeschaffenheit der Fll.

708. 1043. Abhängigkeit chem. Reaktionen v. d. Ggw. d. W. 792. Gefrierpunkte v. Natriumchloridlsgg. 792. Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären 792. Klassifikation der Haloidsalze nach der Theorie der chemischen Formen 902. Studien mit d. Beckmann'schen Siedeapparat 903. Kryohydratische Temperaturen 903. Best. der elektrolytischen Dissociation v. Salzen 904. Räumliche Anordnung im Molekül 904. Molekulardruck 904. Theorie d. wss. Lsgg. 904. Hydrolyse in wss. Salzlsgg. 904. Endothermische Reaktionen durch mechanische Kraft 905. Suspensionen 905. Molekulargewichtsbest. d. Verbb. v. Phosphor mit Schwefel 929. Dissociationswärme in der elektrochem. Theorie 931. Die Farbe der Ionen 931. Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff 931. Elektrische Leitfähigkeit d. Flamme u. d. Gase 931. Dampfdruck, Molekularvolume der zehn untersten Ester 961. Die elektromotorischen Kräfte unlösl. u. komplexer Salze 963. Gleichgewichte v. Lsgg. 963. Das chem. Potential der Metalle 963. Elektrische Leitfähigkeit v. Kupferchloridlsgg. 964. Änderung d. elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung durch Zusatz eines Nichtleiters 964. Gesetz und Natur der Kohäsion 1043. Fällung d. Chloride durch HCl u. Erniedrigung des Gefrierpunktes 1043. Dichtigkeit verdünnter wss. Lsgg. 1044. Chem. Kinetik 1045. Kryoskopisches Verh. d. Acetate schwacher Basen 1045. Siedemethode v. Beckmann 1045. Die elektromotorischen Kräfte d. Polarisation 1046. Dissociation des W. 1047. Erstarren verd. Lsgg. v. Antimon u. Zinn 1047. Änderung d. Gefrierdruckes bei Lsgg. 1048. Ausdehnungsgesetz 1048. Hydrattheorie 1076. Zers. von Gasgemengen durch d. Stofs 1076.

Thermochemie.

Thermochemie der Ionen 7. Wärmeentwicklung bei d. Verb. d. Br mit einigen nicht gesättigten Substanzen der Fettreihe 9. Verbrennungswärme d. wichtigsten gasförmigen Kohlenwasserstoffe 252. Spezifische Wärme der Paraffine u. ihrer Monohalogenderivv. 520. Wärmeerscheinungen beim Mischen v. Aminen mit Säuren 906.

Vorlesungsversuche.

Verbrennung 677. Vorlesungsvers. 677.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Vortrag d. unorgan. Chemie nach dem natürl. Systeme d. Elemente 252.
Zusammenhang zwischen der Gröfse der Winkel d. Krystalle v. isomorphen Salzreihen u. dem Atomgewicht 1077. Kryst.-chem. Unterss. 745.

Metalloide.

Sauerstoff.

Wasserstoffsuperoxyd 412. Ursprung des O in d. Atmosphäre 412. Ozonbildung bei hohen Temperaturen 522. Darst. v. Sauerstoff 641. Einfl. d. stillen Entladung auf O u. andere Gase 907.
Kohlensäuregehalt der Atmosphäre 348. Chem. Geschichte der Atmosphäre 641. Zus. der Atmosphäre 710. Brechungsindizes v. fl. N u. Luft 907. Bildg. voo Ozon 252. 413.

Schwefel.

Berichtigung 348. Molekulargewicht der Überschwefels. 908. Fehlerquelle beim Abdampfen über Schwefels. 1048.

Selen.

Selen 9. Absorption d. Selenwasserstoffs durch Selen 189.

Chlor.

Flüssiges Chlor 189. Selenhaltige Salzs. 253.

Jod.

Zers. d. Jodwasserstoffgases in d. Hitze 9. 1078. Jodmonochlorid 190. Hydrate d. Jodwasserstoffs. 993.

Brom.

Hydrate d. HBr 253.

Stickstoff.

Untersalpetrige Säure 10. 318. Struktur der Nitroverbb. und des Stickstoffoxyds 190. Siede- u. Schmelzpunkt v. Stickoxydul 318. Bildungsweise des Silbersalzes d. Stickstoffwasserstoffsäure 559. Reduktion v. Salpeters. durch Ferrosalze 559. Existenzfähigkeit der salpetrigen

Säure in wss. Lsg. 746. Jodstickstoff 793. Bildg. der untersalpetrigen Säure 908. Eigenschaften u. Konst. d. freien Hydroxylamins 1079.
Reaktionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen 348.

Phosphor.

Normale Sulfophosphate 349. Roter Phosphor 413. Darst. reiner Phosphors. 560. Hexametaphosphorsaure Salze 746. Zers. d. gasförmigen Phosphorwasserstoffs 908. Flüchtigkeit der Phosphors. 993. Umwandlung d. gelben Phosphors in d. roten 993.

Arsen.

Verbb. von Arsentrioxyd mit Schwefeltrioxyd 10. Sublimationsprodd. d. Arsens 641.

Antimon.

Schwarzes Antimontrisulfid 254. Darst. d. metaantimonsauren Kalis 254. Antimonblau 318. As- u. Sb-chlorosulfide 351. Jodsulfide d. As u. Sb 413.

Kohlenstoff.

Die cyklischen Kondensationen d. Kohlenstoffs 351. Verbrennung v. Kohle in d. Luft 469. Verss. mit Kohlenstoff unter hohem Druck und hoher Temperatur 712. Einw. v. Königsw. auf CS_2 794. Einw. des elektrischen Bogens auf den Diamant, das amorphe B u. d. krystallisierte Si 908.

Bor.

Verbb. d. Borbromids mit d. Phosphorbromiden 352. Borkarbid 747.

Kiesel.

Künstl. Silikate 254. Darst. und Eigenschaften d. krystallisierten Siliciumcarbids 909. Carbide d. Siliciums 933.

Wasserstoff.

Volumetrische Zus. d. W. 11. 190. Darst. v. Wasserstoffsuperoxyd 11. Wasserstoffhyperoxyd 352. Konst. d. Wasserstoffhyperoxyds u. Ozons 353. Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxydes 1049.

Metalle.

Allgemeines.

Basische Metallsulfite 11. Reduktion von Metalloxyden 470. Darst. unl. Metallchloride mittels Elektrolyse 509*. Neue Doppelchloride 642. Schmelzpunkte anorgan Salze. 1079. Einw. v. Ammoniakgas auf einige Superoxyde 1080.

Kalium.

Hydrate d. Na-, K- u. Li-Oxyds 12. Neues Kalihydrat 13.

Natrium.

Flächenreiche Krystalle von Chlornatrium 794. Hydratformen d. Chlor- u. Bromnatriums 910. Pentahydrat d. Jod- und Bromnatriums 910. Isomorphie d. Natriumcarbonats mit d. Natriumsulfit 994.

Ammonium.

Einw. d. O auf Natrium- u. Kaliumammonium 254. Einw. von Kohlenoxyd auf Natrium- und Kaliumammonium 354. Darst. v. überschwefelsaurem Ammonium 560. Ammoniumsulfid u. -polysulfid 642.

Thallium.

Cäsium.

Berichtigung 254. Einw. von Wasserstoff auf wasserfreies Cäsiumoxyd 934.

Rubidium.

Reindarst. v. Rubidiumsalzen 13. Doppelhaloïde d. As mit Cs u. Rb 560. Doppelhaloide v. Sb mit Rb 964. 1080.

Lithium.

Neue Alkaliborate 355. Lithiumnitrat 794. Unters. des dreifach hydratierten Jodlithiums 1080.

Calcium.

Ungelöschter Kalk 13. Saures Calciumsulfat 190. Spez. Gewichte v. Chlorkalklsgg. 254. Semihydrat d. Calciumsulfats 470. Calciumoxyjodid 560.

Barium.

Neubest. des Atomgewichts v. Barium 13. Kolloidale Modifikation d. Bariumsulfats 319.

Magnesium.

Krystallform eines neuen triklinen Doppelsalzes $MnCl_2KCl$. 2 aq. 794. Stickstoffmagnesium 910. Doppelsalze v. Kalium- u. Magnesiumsulfat 1049.

Aluminium.

Unvollkommene Oxydation des Al 643. Isomorphismus der wasserfreien Alaune

643. Darst. v. eisenfreiem Fluoraluminium 744*. Darst. von reinem Fluoraluminium 784*. Zers. d. alkal. Aluminate durch Thonerde u. CO_2. — Industrielle Darst. des Al 911.

Beryllium.

Beryllium 319. Reinheit d. Lithiumsalze 794.

Cer und seltene Metalle.

Terbinerde 14. Holminerde 14. Darst. v. wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle 14. Einheitlichkeit d. Samariums 355. Best. d. Äquivalentes seltener Erden 355. Schwefelverbb. d. Thoriums 747.

Zirkon.

Verflüchtigung v. Si u. Zr 190. Darst. v. Zr u. Th 191. 356.

Chrom.

Chromdi- u. -trisulfate u. Chromsulfochroms. 255. Natriumsalz des Überchroms. 413. Chrompyroschwefels. 414. Pyrosulfochromsäurehydrat 414. Wasserfreies Natriumchromat u. das Hydrat $Na_2CrO_4 . 4H_2O$ 995.

Eisen.

Eisenchloroborat 15. Kohlung d. Eisens durch Cementation 356. Darst. v. Ferricyansalzen 406*. Phosphors. Eisenoxyd 748. Eisennitrid 911. Elektrolyse des Eisenvitriols 911. Boreisen 996.

Zink.

Verbb. d. Hydroxylamis mit Metallcarbonaten 996.

Mangan.

Basicität u. Funktionen der manganigen Säure 15. Darst. v. Bariumpermanganat 15. Unters. der Manganoxyde durch H_2O_2 191. 712. Mangansulfür 415. Atomgewichtsbest. des Mangans 470. Chemie d. Mangans 561.

Kobalt.

Konst. anorgan. Verbb. 16. 912. Atomgewichte v. Nickel u. Kobalt 643. Konst. d. Kobalt-, Chrom- u. Rhodiumbasen 996.

Nickel.

Vermeintliche Zerlegbarkeit v. Nickel und Kobalt 20. Metallcarbonyle 191. Oxydation d. Nickelsulfids 413. Die höheren Oxyde d. Ni 748.

Zinn.

Einw. v. Sn auf Salpeters. 31. Zinn und sein Oxyd 561. Zers. v. K- u. Na-stannat durch CO_2 oder alkal. Carbonate 965. Krystallform d. Zinnjodids 1000.

Gold.

Einw. v. Chlor u. Brom auf Gold 21. Einw. v. Si auf Au, Ag, Pt u. Hg 256. Doppelhalogenverbb. des Goldes 415. Quecksilberhaltige Goldkrystalle 523. Wasserlösliche Form d. Goldpurpurs 748. Spez. Gewicht v. Gold in Goldsilberlegierungen 913.

Platin.

Natriumplatincyanür 416. Einw. v. HCl-Gas u. O auf Platinmetalle 749. Verh. des Dinatrium-Sulfoplatinats gegen W. 1080.

Palladium etc.

Palladiumsulfide 416. Neues Vork. von palladiumhaltigem Gold im Kaukasus 417. Verarbeitung v. Osmiumrückständen 934.

Blei.

Ammoniumbleihaloide 22. Einw. von fl. Chlor auf Metallchloride 22. Rubidiumbleihaloide 23. Gemischte Doppelhaloide v. Blei u. Kalium 192. Bleitetrachlorid 256. 913. Dissociation d. Calciumplumbats 417. Doppelsalze v. Bleitetrachlorid 523. Halogenverbb. v. Kalium u. Blei 524. Doppelchloride v. Blei u. Ammonium 561.

Silber.

Gelatinöses Silbercyanid 965. Einw. von Hg_2Cl_2 auf AgCl 1049.

Quecksilber.

Polymerie u. Polymorphie 23. Rotes und gelbes Quecksilberjodid 23. Amalgambildg. 417. Quecksilberoxycyanid 749.

Kupfer.

Fluoride und Cu 356. Basisches Kupfer- u. Kobaltseleniat 418. Krystallisiertes Kupferphosphür 418. 712. Atomgewicht d. Cu 914.

Molybdän.

Einw. von Haloidss. auf Molybdäns. 193. 256. Verbb. d. Molybdate mit SO_3 357. Komplexe Säuren 418. Verbb. d. selenigen Säure mit Molybdaten etc. 521. Einw. v. Ammoniakgas auf Molybdänchlorid 524. Geschichte der komplexen Säuren

644. Atomgewicht des Mo 1000. 1080. Verbb. d. Molybdate mit schwefliger u. seleniger Säure 1001.

Wolfram.

Komplexe anorgan. Säuren 23. Darst. einiger schwerschmelzbarer Metalle im elektrischen Ofen 198. Krystallisiertes Chromwolframat 470. Einw. anorgan. Metallss. auf organ. Säuren 525. Einw. v. Ammoniakgas auf Wolframylchlorid 527. Einw. v. Gasen auf Mo und Wo 644. 712. Krystallinisches wolframsaures Chromoxyd 749. Einw. d. Lichtes auf Metawolframat 795.

Titan.

Das spez. Gew. d. Titans 24. Verbb. d. Oxals. mit Titan- u. Zinns. 357. Titancyannitrid im Ferromangan 914.

Legierungen.

Entmischung der Legierungen 256. 357. Legierungen aus Aluminium u. Antimon 527. Legierungen 712. Einige Metalllegierungen aus d. Mittelalter 1001.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Substitution in d. aliphatischen Reihe 194. 1081. Abscheidung von hydroxylierten organ. Körpern aus wss. Lsgg. 407*.

Krystallographie.

Krystallographische Unters. organ. Substanzen 1001.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Darst. v. Tetrajodäthylen 713. Synthesen bei Einw. von Chlorzink 857. 1082. β-Dekanaphten 857. Dekanaphtene 857. Nitrierende Wrkg. d. Salpeters. auf die Grenzkohlenwasserstoffe 858. 1083.
Darst. v. chemisch reinem Chlf. 824*.
Oxydation d. Chlf. 795. Darst. d. Paraffins 796. Synthese von Mononitroparaffinen 1084.

Alkohole.

Absoluter Alkohol 471.
Einw. x. Jod auf Natriumpropylat 679.
Der 4. primäre Amylalkohol 358. Darst. v. aktivem Amylalkohol u. aktiver Valerians. aus Fuselöl 713.
Myricylalkohol 421.
Einw. v. Borfluorid auf Äthylalkohol 256.
Unters. d. Suberons 859. Pentaglycerin 528.
Neue Synthese d. Erythrits 184. Penta-Erythrit 527.

Säuren.

Darst. v. Silberformiat 421. Orthoameisensäureäthylester 679.
Verh. d. Trichloressigs. bei hoher Temperatur 257. Zers. d. Salze d. Monochlor- u. Monobromessigs. 561. Bleitetracetat 713. Darst. v. essigsaurem Natrium 824*.
Einw. v. Brompropionsäureäther auf $NaNO_2$ 562.
Löslichkeitsbest. v. buttersaurem Barium u. Calcium 194. Darst. von Parabutylxylolsulfos. 407*.
Einw. v. Natriumäthylat u. Ammoniak auf Isocaprolakton 679.
Darst. von normalen Capron- u. Heptylss. 527.
Ätherschwefelss. sekundärer Alkohole 65.
Bromakrylss. 24. Darst. v. Akrylss. 65. Akrylanhydrid 257. Einw. v. Akrylchlorid auf Alkohole u. Phenole 257.
Darst. v. Estern d. Öls. oder Stearins. 784*.
Fähigkeit d. ungesättigten freien Fettss., d. Salpetrigsäurerest zu binden 195. Oxydation u. Derivv. der Erukas. 422. Zus. d. Rüböls 1085.
Oxydation und Konst der Erukas. 914. Oxybehens. 915.
Ein krystallisierter Bestandteil der Früchte v. Picramnia Camboita Engl. 319.
Konst. d. Behenols. 422.
Fleischmilchs. 562. Zerlegung d. Milchs. in ihre optisch aktiven Komponenten 966.
Neue Doppelsalze d. Oxals. 24. Neue Verbb. d. Oxals. 65. Zers. der Oxals. durch Ferrosalze 1002.
Gebromte Alkylmalonsäureester 1002. Darst. d. Methyl-3-Pentansäure 1085.
Einw. v. Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureester 680. Anhydridbildg. bei Säuren der Bernsteinsäuregruppe 796. Bildg. v. Trimethylbernsteinsäure aus Camphers. 967. Krystallform d. Bernsteins. 1002.
Konst. d. Suberons u. Ringketone d. Pimelins. u. Alexaïns. 422. Neue Holzölbestandteile 423. Sulfosamphylsäure 797. Bereitung u. Eigenschaften d. Korks. 860.

Verh. d. Maleïns. beim Erhitzen 680.
Atikonss. 798. Konst. der ungesättigten Säuren 797.
Synthese d. Teracons. 967.
Lakton aus Formaldehyd u. Lävulins. 528. Schlufsbemerkungen 529. Synthese des Formaldehyd-Brenztraubensäurelaktons 529. Konst. d. Dibromlävulins. 798. Anw. d. dynamischen Hypothese auf Ketonsäurederivate 359.
Substituierte Äpfels. 24.
Diffusionsgeschwindigkeit d. Rechts- und Linksweinsäuremoleküle 25. Oxydation v. Weins. in Ggw. v. Eisen 25. Eine v. d. Weins. abgeleitete Ketonverb. 529. 644.
Citronens. u. ihre Alkalisalze 529.
Isomerien in d. Schleimsäurereihe 680.

Äther.

Ätherifikation durch Wechselzers. 362.
Weinsäureäther 65. 681. Brenztraubensäureäthyläther 66. Zers. d. Äther durch Wasserstoffss. 471. Neue Klasse organ. Elektrosynthesen 562.
Molekularvolum einiger Borverbb. 195. 563. Einw. v. Alkoholen auf Laktone u. Ester 257. Hippursäureester u. Kondensationsprodd. ders. 424. Derivv. d. Succinylbernsteinsäureesters 473.
Einw. v. salpetriger Säure auf Acetondicarbonester 25. Additionen v. Natriumalkylat 474. Acetessigäther 563.
Thrane 26.

Aldehyde.

Metaldehyd 66. Ammoniakderivv. des Formaldehyds 644. Oxydation d. beiden Trithioacetaldehyde 798. Citronellal 860. Formaldehyd 1002.
Nachw. d. Glyoxalinformel 27.

Ketone.

Bildg. d. Phorons. aus Phoron 27. Einw. v. Borfluorid auf Aceton 319. Darst. v. Monochloraceton 407*. Einw. d. Jods. auf Acetondicarbons. 935. Derivv. d. Acetylacetons 1050.
Einw. v. Schwefels. auf das Pinakon des Methyläthylketons 196.

Schwefelverbindungen.

Verseifbare Sulfone, Sulfonsulfinss. u. Sulfinsäurelaktone 27. Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe 28.

Amine, Amide, Imide, Phosphine.

Konst. d. Hexamethylentetramins 29. Tripropylbetaïn 29. Einw. d. Alkalien auf Betaïn 196. Vork. v. Betaïn u. Cholin im Wurmsamen 257. Einw. v. salpetriger Säure auf Ketoamine 424. Amidoketone 798. Substituierte Hydroxylamine 1002.
Einw. d. Thionylchlorids auf Carbaminsäureester 799.
Gemischte Anhydride d. unterchlorigen Säure 29. Akrylamid 66. Substituierte Akrylamide 258. Akrylnitril 258. Aminobutendiamid und Butanondiamid 363. Darst. d. Amide 713.
Dipropylamidoessigs. 30. Leucin 196. Derivv. d. Stickstoffhalogenverbb. 567. Isomere Diamidobernsteinss. 799. Diamidopropions. 800. Umwandlungsprodd. d. normalen α-Aminovalerians. 1050. Anhydrohippursäureester 1086. Isocyantetrabromid 1087.
Stickstoffwasserstoffs. u. Azoimide 935.
Konst. d. Dicyanide dimolekularer Säuren 424.

Tri-, Tetra-, Pentamethylen.

Synthese d. Pentamethylencarbons., d. Hexamethylencarbons. u. d. Azelaïns. 915. Tetramethylenderivv. 916.

Pyrrol.

Umwandlung d. Acetylacetons in Pyrrolderivv. 30. Säuren d. Pyrazolreihe 66. Phenyläthyldimethylpyrazol 67. Pyrazolverbb. 197. Pyrazolon aus Acetylendicarbonsäureester 365. Pyrazolon aus Propiolsäureester 365. Die bas. Eigenschaften d. Pyrrole 425. 3-5-Dicarbopyrazols. 425. Neue Synthese v. Pyrazolderivv. 426. Symmetrisches Tetracetyläthan 568. Darst. v. p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon 784*. Pyrazolonabkömmlinge 801. Valenz d. Pyrrolstickstoffatoms 802. Darst. v. 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon 824*.

Thiophen.

Merkaptothiazol 426. Einführung d. Phenylgruppe in cyklische Verbb. 801.

Kohlehydrate.

Die neuen Unterss. über Kohlehydrate 67.
Inulin 31. Birotation d. Glykose 258. Feinerer Bau der Stärkekörner 529. Fixation v. Jod durch Stärke 530. 935.
Inulase u. indirekte Alkoholgärung d. Inulins 32. Kryoskopische Unters. d. Karamels 198. Trehalum 259. Einw. von Kalk u. Alkalien auf Invertzucker 364. Zers. d. Galaktose durch Kalkhydrat 365. 427. Birotation d. Traubenzuckers 427. Kohlehydrate d. Topinamburs 427.

Das Inulin v. Atractylis 474. 475. Theorie d. unsymmetr. Kohlenstoffatoms 530. Neue Verbb. d. Zuckerarten 645. Verflüchtigung d. Dextrinbegriffes 681. Invertase in Bananen 681. Kohlehydrate d. Kaffeebohnen 714. Löslichkeit v. Schwermetallsalzen in Zuckerlsgg. 916. Chinovose u. Chinovit 1088.
Die löslichen Gummi 428.
Cellulosethiocarbonate 32. Thioderivv. d. Cellulose 32. Neue Cellulosederivv. u. deren technische Anw. 319. Krystallisation d. Cellulose 530.
Unters. v. Pectin 531.

Cyanderivate.

Cyan 198. Bildg. v. HCy durch Einw. v. Salpeters. auf Zucker etc. Darst. v. K- u. Na-ferrocyanid 715. Darst. v. Cyaniden 958*. Darst. d. Kaliumcyanats 1051. Darst. u. Eigenschaften d. Kaliumcyanats 1088.
Konst. d. Dicyandiamids 320.
Pentasubstituierte Dithiobiurete 475.
Strukturformel d. Fulminate u. das „Dibromnitroacetonitril" 365.

Kohlensäurederivate.

Polymeres Thiophosgen 199. 569.
Neue Darstellungsweise d. Harnstoffs 259. Neue schwefelhaltige Pt-base 1088.
Einw. v. Thioharnstoff auf Halogenderivv. fetter Säuren 33.
Nucleïnsäuren 33. Xanthinkörper 67. Konst. d. Hypoxanthins u. d. Adenins 802.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Konst. d. Ringsysteme 33. Einw. v. Malonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 428. Aluminiumchloridsynthese 804. Verschiedene Notizen 935.

Kohlenwasserstoffe.

Direkte Verb. d. Äthylen- u. aromatischen KW-stoffe 429. 681. Kondensation der Alkohole d. Fettreihe mit aromatischen KW-stoffen 429.
Elektrolytische Reduktion d. Nitrobenzols 37. Jodoso- u. Jodoverbb. 259. 429. Einw. v. Natrium auf Orthodibrombenzol 320. o-Chlorjodoso- u. o-Chlorjodobenzol 321. Reinigung v. Toluol, Benzol etc. 365. Einw. v. Aluminiumchlorid auf Chloride u. Bromide mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste 365. Verh. einiger Benzolderivv. gegen nascierendes Brom 430. 917. Zers. v. Diazobenzolsulfat in Isoamylalkohol 569. Isomere Chlorjodoso- u. Chlorjodobenzole 804. Einw. von Chloral auf Benzol 804. Herrn C. Willgerodt zur Antwort 805.
Reaktionen d. Jodmesitylens 37. Das aus Jodmetaxylol entstehende Dijodxylol 37. Verh. einiger Halogenderivv. d. Pseudocumols gegen Schwefels. 68.
Synthese mit $AlCl_3$ 37. Substituierte Benzole 38. p-Chlorbromcymol 645.
Homologe Phenole 366.

Phenole.

Reinigung v. organ. Säuren u. Phenolen 64*. Darst. d. Disulfitverbb. v. Methylenamidophenolen 854*. Einw. v. Jod auf Phenole etc. 1051. 1088. Halogenentziehung bei substituierten Phenolen 1088.
Bindungswechsel bei Phenolen 569. Alkalische Phenate 645.
Einw. v. Licht auf Phenol 199. Einw. v. Schwefeldioxyd auf die Natriumverbb. einiger Phenole 860. Ursache d. Rotfärbung des Phenols 917. Einw. d. Aldehyde auf mehrwertige Phenole 1002. Doppelverbb. d. Pikrins. mit Phenolen 1003.
Einw. v. Na_2SO_3 auf Amidophenolsalze 38.
Metanitroorthokresol 967.
Derivv. d. p-Tertiärbutylphenols 569. p-Bromthymol 646.
Carvol 749.
m-Dijodchinon 1003. Halogenderivv. d. Chinons 1089.
Dinitrobrenzkatechin 805.
Azoderivv. d. Brenzkatechins 39. Einw. d. Schwefels. auf Brenz- u. Homobrenzkatechin 431. Einw. v. Chlor auf Brenzkatechin u. o-Amidophenol 805. Derivv. d. Chloracetobrenzkatechins u. Chloracetophenons 861.
Azoderivv. d. Hydrochinons 431.
Kondensationsprodd. einbasischer Säuren m. Resorcin 807. 1089.
Angebliche Bildg. v. Orthokresol aus Parahomosalicyls. 260. Synthese v. Phenolen 807.
Amidoderivv. d. Phloroglucins 681. Derivv. d. Phloroglucins 807.

Alkohole.

Sulfone d. Benzylalkohols d. Benzoës. 715.
Phenylallylcarbinol 432.

Äther.

Darst. v. einfachen od. gemischten Äthern d. Fettreihe mittels aromatisch. Sulfoss. 407*.
Darst. v. Amidophenoläthern 407*. Synthese einiger Ester u. Ketone aus Phenolen 475. Darst. v. Phenoläthern mittels Aluminiumchlorids 855*. Darst.

v. Kretosinsäureacetylamidophenylestern 855*.
Benzolazocyanessigäther 68.
Citraconfluoresceïn 39. Spaltung d. Phtalide durch Alkalien 68. Bildg. d. Fluoresceïns aus Camphersäureanhydrid 260. 432. Konst. d. Fluoresceïnkörper 646.

Aldehyde.

Kondensation d. Aldehyde m. Cyanessigs. 432.
Einw. v. Säureamiden auf Benzaldehyd 808. Einw. v. Benzaldehyd auf Oxalessigester 808.
Protokatechualdehyd 570. Einw. v. salpetriger Säure auf Anethol 936.

Säuren.

Verh. organ. Säuren u. Ester bei höherer Temperatur 260.
o-Jodbenzoës. u. einige Derivv. ders. 260. Jodosoverbb. 366. Entgegnung 432. 808. Jodoso- u. Jodoverbb. aus m-Nitro-p-Jodbenzoës. 432. Jodobenzoës. 432. Darst. d. o-Chlor- u. o-Brombenzoës. 476. Nitrierte o-Jod- u. o-Jodobenzoës. 1089.
Reduktion d. Nitrobenzoëss. 476. Bildg. v. Chlor- u. Brombenzoësäureanhydrid 938.
Jodierte u. jodosierte p-Toluylss. 432. Hydrierte p-Toluylss. 750.
Einw. v. Ammoniak auf d. Mesitenlakton u. seine Derivv. 40.
Darst. v. Thiosalicyls. u. o-Sulfobenzoës. 408*.
Darst. v. Chlor-p-oxybenzoës. 408*.
Quantitative Fällungen bei Gegenwart v. Hydroxylamin 432.
Verh. d. veratrumsauren Kalkes bei d. trockenen Destillation 682.
Darst. v. Jodderivv. d. Eugenols 824*.
Diisonitrosobromisosafrol 646. Darst. v. Polyisoeugenol 855*.
Monobromgallussäure 41. Wismut-Subgallat 432. 682. Merkurogallat 532. Derivv. d. Gallussäure- u. Dibromgallussäuremethyläthers 715. Basisch organ. Wismutsalze 809. Derivv. d. Triacetylgallussäure 917.
Lags. 967. Darst. v. Eichengerbstoff 1003.
Hexahydroisophtals. 682. Konst. d. Benzols 682.
Homoterephtals. 41.
Opiansäureäthylester 321.

Ketone.

Gemischte fettaromatische Ketone 42. Bildung cyklischer Verbb. aus 1,5-Diketonen 42. Kondensation des Acetophenons 261. Ringketone 321. Adipinketon aus Holzölen 322. Adipinketon 322. Pentamethencarbonss. 323. Pentamethenylalkohol und seine Derivv. 323. Pentamethenylen u. sein Dibromür 323. Benzoylierung des Benzoylacetons 433. Mekonindimethylketon und Dimekonindimethylketon 570. Symmetrische Diketone d. aromatischen Reihe 716. 1,3-Diketone 967. 1052. Riechstoff d. Veilchens 1090.

Schwefelderivate.

Nichtexistenz der phenylunterschwefligen Säure 43.

Metallorganische.

Metallverbb. d. Gallanilids 433. Quecksilbersalicylate 433. Magnesium-Alkyle 477. Merkurammoniumbasen vom Dimethylanilin 571.
Magnesiumdiphenyl 43. Metallorgan. Verbb. d. aromatischen Reihe 43. 199.
Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper 434. Weins.- u. Citronensäurederivv. d. Benzylamins 988. Oxydation v. Pentamidobenzol 970.
Reaktionen d. Metaphosphors. mit organ. Basen 44. Einw. v. Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin 200. Hemiacetale 261. Einwirkungsprodd. d. Anilins auf Dibrombernsteins. 434. Einw. d. p-Toluidins auf Dibrombernsteins. 435. Kondensation d. Anilins mit Pyruvinderivv. 717. Darst. v. Laktylderivv. d. Methylanilins 855*. Carboxylderivv. des Dimethylanilins 1055. Einw. v. salpetriger Säure auf Amido-p-Dichlorbenzol 1091.

Amine, Amide, Imide etc.

m-Amidodialkyl-o-toluidine 44. Drehungsvermögen homologer u. isomerer Terpenderivv. 261. Spaltung d. CO_2 durch Sonnenlicht 262. Di-o-diamidodiphenyl 366. Styrylamin 435. Einw. v. Säurechloriden auf Nitrosodimethylanilin 436. Alkylierte Toluidinsulfonss. 478. p-Chlor-o-toluidin 683. Darst. v. Mono-, Di- u. Tribenzylamin 751. Einw. von Pikrylchlorid auf monoalkylierte Orthodiamine 1003.
Auramine 44. Kondensationsprodd. des m-Phenylendiamins mit β-Naphtol 44. Einw. der aromatischen o-Diamine auf einige Anhydride zweibasischer Säuren 200. Di- und Triamidophenolsalze mit organ. Säuren 436. Einw. v. Äthylendiamin auf Nitrophenole 684.
Eine neue Bildungsweise v. Akridinfarbstoffen 46. Konst. der Mauveïne 69. Neue Reihe v. Farbstoffen 263. Safranine u. Induline 437. Konst. d. Farbstoffe d. Fuchsingruppe 437. 684. Parafuchsin 437. 572. Konst. d. Fuchsins 646. Hydro-

cyanrosanilin u. Fuchsin 809. Einw. v. Alkalien auf p-Nitrotoluol, resp. p-Nitrotoluolsulfos. 810. Naphtylrot und Magdalarot 811. Fluorescëinanilid 811.
Darst. v. β-Cymidin 552*. Sauerstofffreie Pyrimidine 811.
Oxazoline u. Thiazoline 263. Stereoisomerie bei Derivv. d. Benzhydroxamsäure 367. Hydroxylaminessigs. 368. Diagnose d. Amidobenzoëss. 437. Einfl. d. Alkoholradikale auf d. intramolekulare Anhydrisierung v. Oximidoss. 478. Konst. der Amidderivate des Hydroxylamins 1055. Reduktionsprodukte v. Benzylhydrazon 1055.
Gechlorte Phenylhydrazine 47. Oxydation d. Hydrazone 47. Dicarbobase Wessel's 69. Das sogenannte Hydrazon d. Cyanacetons 70. Kondensation v. as-Methylphenylhydrazin mit Salicylaldehyd 128*. Azoimid 201. Hippurylphenylbuzylen 201. Verh. d. Phenylhydrazins zu Laktonen 202. p-Nitrophenylmethyloxybiazolon 263. Einw. v. Phenylhydrazin auf Laktone 264. Oxalylverbb. 437. Einw. von Äthylenbromid auf Phenylhydrazin 488. Fixierung von $=CH_2$ auf gewisse Amidoderivv. 438. Einw. des Phenylhydrazins auf Äthylenchlorhydrin 438. Salze d. Phenylhydrazins u. d. α-Methylphenylhydrazins 572. Einw. v. Hydrazin auf Imidoäther 812. Hydrazinhydrat 812. Derivv. d. unsymmetrischen Allylphenyl- u. Allyltolylhydrazins 917. Phenyl- u. Tolylhydrazin 918. Konst. der Cyanphenylhydrazine 1004. Darst. von p-Methoxyphenylhydrazin u. p-Methoxyhydracetin 1015*.
Derivv. d. o-Amidobenzamids 439. Einw. v. Phosphorpentachlorid auf o-Benzoësulfinid 862. Saccharin 864.
Thionylbenzylhydroxylamin 813. Einw. v. Thionylchlorid auf Benzylamin 814. Thionylamine ungesättigter Basen 814.
Penthiazoline 47.
Anilide u. Toluide 264. Benzoin- u. Benzil-Anilide 324. Hexanitroxanilid 572. Einw. $POCl_3$ auf Methylacetanilid 717.
Imidoderivv. gechlorter Diketo-R-pentene 439. Einw. v. Diazobenzolimid auf Acetylendicarbonsäuremethylester 440. Piazinderivv. 751. Kondensationsprodukte v. Äthylendiamin u. Derivv. d. Acetessigs. 752.
Darst. v. Triphenylacetonitril u. Triphenylcarbinol 70. Rasche Verseifung der Nitrile 70. Kyanidine 815.
Konst. d. Nitrosite 573.
Zersetzungsgeschwindigkeit d. Diazoverbb. 71. Eine m-Azoverb. 202. Einw. von Methylalkohol auf p-Diazo-o-toluolsulfonsäure 203. Zers. von Diazoverbb. 203. Azoverbb. der Orthoreihen 264. 440. Einw. v. Phenylhydrazin auf Diazobenzol 325. Phenmiazinderivv. 368. Nitrooxy- u. Nitroamidoazoverbb. 440. Citrazins. 574. Einw. v. Alkoholen auf p-Diazobenzolsulfons. 575. Phenazon 918.
Phenmiazinderivv. 441. Herrn Stöhr zur Erwiderung 441. Herrn Dennstedt zur Antwort 575. Phtalazin 815. Synthese v. Oxazinderivv. 1005.
Indoxazengruppe 204. Neue Oxime und Oximäther 265. Synthese v. α-Phenylindoxazen 265. Amidoxylss. 325. Bildg. innerer Anhydride aus Ketoximss. 442. Doch noch einmal Hantzsch 442. Substanzen, welche die Gruppe $C_3N_2O_2$ enthalten 647. Verh. aromatischer Aldoxime gg. Isocyanate 752. Isomere o-Nitrobenzaldoxime 754. Hydrozimmtaldoxim 816. Phtaleïnoxime 816. Umlagerung des Stickstoffbenzylbenzaldoxims 817. Äther d. Chinonoxims 970. Benziloxime 1056. Salicylaldoxim 1092. Darstellung einiger Säurederivv. d. β-Benzylhydroxylamins 1092.
Einw. von Formaldehyd auf Benzolsulfonamid 817.

Kohlensäurederivate.

Aldehydureïdderivv. d. Acetessigesters und Oxalessigesters 71. Darst. v. Di-p-anisylguanidin 464*. Darst. d. Acetyl-, bezw. Propionylverbb. d. p-Oxyphenylurethane 600*. Oxydationsprodd. einiger aromatischer Sulfurethane 1005.

Styrolgruppe.

Verbb. d. Styrols mit d. Chlor- u. Bromwasserstoffs. 369.
Synthese d. Allozimmts. 325. Kondensation d. Zimmts. mit Kohlenwasserstoffen 326. Optisch-aktive Zimmtsäuredibromide 369. Trennung des Zimmtsäuredibromids in optisch-aktive Komponenten 369. Optisch-aktive Zimmtsäuredibromide 369. Isoeugenolglykol- und Eugenolzimmtsäure 442.
Reaktionen d. ungesättigten Verbb. 48.

Diphenylgruppe.

Diphenylgruppe 1092.
Verh. d. o-Benzoylbenzoës. gg. Hydroxylamin 204. 443.
Bildg. substituierter Benzophenone 938.

Indiggruppe.

Indigosals 443. Elektrolytische Reduktion v. Indigo 864.
Reduktion d. Indigotins 1092.
Bildungswärme einiger Indigoderivv. 369.
Dihydromethylketol 265. 266. Einige α-β-

Diphenylindole 267. Phenmiasinderivv. 267. Inden und Hydrinden 326. Verwandlung der Indole in Chinoline 443. Verwandlung d. Carbazols in Indol 818. Synthese des Indens u. des Hydrindens 919. α-β-Diphenylindole 1093.

Terpene und Campher.

Oxydationsprodd. d. Terpentinöls 755.
Terpene u. ätherische Öle 444. 717. 1056. 1060. Terpenreihe 864. Ortsbest. in d. Terpenreihe 1098.
Hydrocamphen 49. Einw. von PCl_5 auf Camphen 268.
Einw. v. $ZnCl_2$ auf Chlorcampher 49. Berichtigung 49. Camphergruppe 74. Neue Campherderivv. 205. Darst. v. Monocarbonss. d. Formel $C_9H_{14}O_2$ 600*.
Sulphocamphyls. 50. Ester d. Camphers. 51. Die substituierten Isoimide der Camphers. 74. Derivv. der Camphers. 75. Orthoäthylcamphersäureäther 75. Abiëtins. 205. Camphers. 370. Bromcamphersäureanhydrid u. Camphersäure 370. Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Camphols. 447. Thermische Funktionen d. Camphers. 720.
Borneol 1060.
α-Hydrindon u. einiger seiner Derivv 447. β-Hydrindon und einige seiner Derivate 448.

Naphtalingruppe.

Phenylnaphtaline 75. Scheidung u. Konst. d. isomeren Naphtalinverbb. 205. Sulfurierung d. α-Naphtylamins 207. Verh. v. naphthionsaurem Kalium od. Natrium bei hoher Temperatur 208. Die isomeren Monosulfoss. des α-Nitronaphtalins 208. Epidichlornaphtalin, Katadichlornaphtalin 268. Synopsis der Naphtylaminmonosulfoss. 269. Synthetische trisubstituierte Naphtalinderivv. 271. Derivv. d. 3-Aceto-1-naphtols 271. Verbb. der substituierten Naphtalinsulfoss. mit org. Basen 272. Perinitronaphtalinsulfinsäure 273. Naphtalinderivv. 274. Dihydronaphtalin 448. Peridervv. d. Naphtalins 575. Dekanaphten der kaukasischen Naphta 576. Phenylnaphtaline 972.
Nitrochlorsulfonss. d. Naphtalins 919.
Farbe d. Acenaphtylens 973.
Sauerstoffhaltige Derivv. d. Acenaphtens 479. Einw. v. β-Naphtol u. α- und β-Naphtylamin auf die Nitrobenzaldehyde 1061. Unterscheidung von α- und β-Naphtol 1095.
Reduktion v. α-Diketonen 275.
Amidonaphtolsulfonss. 275.
Konst. d. β-Oxynaphtoës. 75. β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzpunkt 216° 76. Oxydation d. Naphtals. 449.
Konst. d. β-Naphtolcarbons. 76.
Phenyl-α- u. β-Naphtylester d. Salicylsäure 275.
Di-(γ-amidopropyl)-essigs. 818.
$\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalidmonosulfos. 920.

Phenanthren, Anthracen etc.

Phenanthridon 481.
Picen 450. Abbau d. Chrysens 450.
Phenanthridon 819. Hydrol des Xanthons 209.
Phenylakridin 684.

Pyridingruppe.

Bildg. von Pyridinderivaten 51. Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- u. Piperidinbasen 51. Pyrasine und Piperazine 76. Dihydroxypyridine 327. Einw. v. Chloral auf Messeler Pyridinbasen 371. Ein vom Dihydrocollidindicarbonsäureäther derivierendes Keton 450. Synthese des Pyrazins 451. Methylierte Dipyridyle 451. Piperidinbasen der β-Reihe 452. Pyrazine 452. Hydropyridinverbb. 648. Amido- u. Nitroderivv. d. Pyridins 819. Pyridazolon 819. Pyrazine u. Piperazine 819. Darst. v. aromatischen Piperazindisulfonderivv. 855*.

Chinolingruppe.

Oxychinoline 52. Amidochinolin 52. Synthese eines neuen Dichinolins 52. Tetrahydrür d. Isochinolins 81. Chlorjodide organ. Basen 81. Oxydation d. p-Oxychinolins 371. Darst. v. p-Äthoxyacetylamidochinolin 408*. Neue Isochinolinsynthese 453. Isomere u. Verwandte d. Analgens 454. Synthese v. Hydrochinolinverbb. 454. Darst. v. Homologen d. Isochinolins 464*. Oxyderivv. d. Anthrachinolinchinons 482. Akridon 484. o-Chlorchinolin 576. Chinolin und seine Derivv. 576. Jodchinoline 577. o-Bromchinolin 577. m-Nitrochinolin und seine Derivv. 578. Stickstoffkohlenstoffringe 578. Nitrohydrochinon 578. Amidoderivate des Chinolins 820. ana-Chlorchinolin 866. o-Nitro-ana-Bromchinolin 866. meta-Chlorchinolin 920. Synthesen d. Chinolinderivate 939. Hippuroflavin 1005.

Weniger bekannte Körper.

Ein Isomeres d. Fraxetins 53. 210. Verschiedenartige Chitine 209. Derivv. des Digitogenins 327. Darst. von reinem Digitonin 327. Glucoside der Alkohole 584. Ein Glykosid aus Chionanthus virginica 820. 866. Iridin 821.
Eine neue krystallisierende Flechtens. 54. Einw. v. Jodmethyl auf Papaverins. 920.

Papaverinäthylbromid 55. γ-Bromnikotins. 55. Gelseminin 56. Amide d. Ecgonine 56. Konst. d. Nikotins 56. Geissospermin 57. Berichtigung 57. Salze des Caffeïns 57. Papaveraceenalkaloide 83. Konst. d. Morphins 83. Codeïn 83. Carpain 84. Tropinformel 275. Alkaloïde d. Gelsemium sempervirens 275. Narceïn 276. Fumarin in einer Papaverace 276. Alkaloide d. Samen v. Lupinus albus 276. Nikotin 277. Coniin u. Nikotin 277. Nor-Rechts-Ecgonin 328. Sättigung d. N-atome d. Nikotins 372. Konst. d. zerfliefslichen Alkaloide v. Lupinus albus 372. Rotationsvermögen d. Chinins. 373. Cinchonibin 455. Benzoylcinchonin 455. Darst. v. Tropin 464*. Hyoscin u. Oscin 485. Cinchonin 486. Prodd. d. Zers. d. Jalappins 489. Chinin, Cinchonidin u. Conchinin 489. Benzoylnikotin 532. Pseudocinchonin 586. Akonitalkaloide 586. 587. Alkyl-Derivv. d. Chinins. 684. Alkyl- u. Alkylen-Derivv. substituierter Cinchoninss. 684. Alkyl-Derivv. d. α-Phenylcinchonins. 685. Hydrocoton u. Derivv. desselben 686. Schmelzpunkt d. Cocaïnchlorhydrats 687. Krystallform d. Scopolinplatinsalzes 688. Umwandlungen d. Chinins 688. Coffearin 721. Dihydroxytropidin 754. Darst. v. Morphinsulfat 754. Neue Isomeren d. Jodäthylverbb. v. Chinaalkaloiden 823. Allocinchonin 823. Konst. d. Nikotins 823. Verh. v. Cocaïn gegen Borax 867. Drehungsvermögen d. Cinchonidins. 921. Hydrastin 921. Isochinin u. Nichin 921. Alkaloide d. Wurzel v. Corydalis cava 923. Narceïn 925. Paracotoin 939. Die aktiven Bestandteile der Dorstenia Contrajerva 940. Tannas Chinini 1006. Rotationsvermögen d. Coniins u. seiner Salze 1062. Isoconicin 1062.

Eiweifsunterss. 84. Konst. d. Seide 211. Weizen-Diastase 212. Künstl. Diastase v. Reychler 212. Diastase 212. Molekulargew. d. Albumose u. d. Peptons aus Eieralbumin 212. Chemie d. Albumens d. Hühnereies 532. Albumosen u. Peptone 590. 1095. Lecithalbumin 649. Nucleïns. 649. Caseïne u. Fibrine 689. Hühnereiweifs 755.

Xanthorrhoeaharze 328.

Niaouliöl 57. Konst. d. Licareols 58. Licarhodol 58. Fichtennadelöle 84. Einw. v. Acetanhydrid auf Linalol 212. Das ätherische Öl d. Wurzel v. Aspidium filix mas. 279. Eucalyptusöl 280. Rechtslikareol 373. Neuer App. zur Best. d. Geruchs-Intensität d. Parfüme 374. Spiköl 456. Geraniol 456. Terpenfreie, nicht trübende ätherische Öle 533. Ätherisches Öl d. Hopfens 650. Bulgarisches Rosenöl 973.

Einw. d. Phosphorpentachlorids auf Santonin 59. Derivv. d. Santonins 59. Reduktion d. Santonins 213. Krappfarbstoffe 280. 490. Konst. d. Glykosids v. Rubiadin u. d. Rubiadins 280. 650. Disantonige Säure 587.

Ein Isomeres d. Santonins 59. 214. 280. Scoparin 213. Urson 214. Konst. d. santonigen Säure 973. Santonin 1095.

Anemonin 60.

V. Gärungschemie und Bakteriologie.

Wrkg. einiger Desinfektionsmittel auf Hefe 60. Chinesische Hefe 86. Pflanzliches Labferment 86. Gärung d. Kleie 214. Organisation der Hefezellen 215. Chemie u. Bakteriologie d. industriellen Gärungsprozesse 281. Korn der Hefezelle 281. Alkoholgärung d. Topinambur 281. Essiggärung u. Schnellessigfabrikation 282. Darst. v. Citronens. mittels Gärung 457. Vegetabilische Fermente 457. Wachstum d. Hefen auf festen Nährböden 533. Emulsinartiges Ferment in Penicillium glaucum 534. Nachweis von wilder Hefe in Brauereihefen 689. Papain 825. Best. d. diastatischen Wrkg. auf Stärke 825. Kohlehydrate d. Flechten 942. Gärung v. Dextrose, Rhamnose u. Mannitol 1006. Emulsinähnliches Ferment in d. Pilzen 825.

Einw. v. Licht auf d. Verhinderung d. Fäulnis organ. Fll. 61. 690.

Wrkg. d. Lichtes auf d. Bacillus anthracis 61. Thonfilter 62. Unterss. über die essigsäurebildenden Mikroben 62. Keimgehalt der Dorpater Marktmilch 62. Bakteriologische Unters. d. Wassers 64. Berkefeldfilter 86. 825. Beziehungen d. Phosphate u. d. Caseïns zur Milchsäuregärung 97. Stickstofffixierende Mikroorganismen 87. 1007. Kommabacillus 88. Choleradiagnose 88. Froschlaichpilz 88. Bakterien der Cholera asiatica 90. Immunität gegen Cholera asiatica 91. Das Wesen der Choleraimmunität 91. Cholerarotreaktion 92. 460. Verh. d. Cholerabacillen im Eise 217. Diastatische Wrkg. d. Bakterien 217. Bakteriologische Unterss. über Frauenmilch 217. Fett-

bildung bei der Reifung des Käses 218. Bacillus d. Mäuseseuche-Laser 282. Zählebige Keime in Gelatine 282. Desinfektion mittels Ammoniakdämpfen 282. Mäusetyphusbacillus 282. Züchtung v. Ascosporen auf Thonwürfeln 283. Reinkultivierung auf fil. Nährmedien 283. Nachw. d. Cholerabacillen im W. und Fäces 283. Assimilation d. gasförmigen N durch Mikroben 283. Ein neuer bei Tuberkulose häufiger Fadenpilz 283. Gefäfsverschlufs fürSterilisierungszwecke 284. Allgemeine Beziehungen d. Chemie zur Bakteriologie 457. Wahrscheinliche Vernichtung v. Bakterien in verunreinigtem Flufswasser durch Infusorien 457. Prodigiosus-Labferment 457. Bakteriengehalt d. Rheinwassers 458. Pleochroismus gefärbter Bakterienzellen 458. Nachweis von Cholerabakterien im Kanal-, Flufs- u. Trinkwasser 459. Cholerabacillen 459. Tinktionsphaenomen des Choleracillus 459. Bakterienfeindliche Eigenschaften des Cholerabacillus 459. Verh. d. Cholerabakterien auf Nahrungs- und Genufsmittel 460. Vermeintliche Identität v. Bacillus butyri fluorescens u. Bacillus melochloros 460. Schwefelwasserstoffbildg. aerober Bakterien 534. Butylalkoholgärung und Butylferment [637]. 690. Anw. d. Formalins zur Konservierung von Bakterienkulturen 691. Praxis d. Desinfektion 826. Tetanusgift 826. Gasförmige Stoffwechselprodukte d. Bakterien 826. Tetanusbacillus 827. Anaërobe Mikroorganismen 827. Milchsäuregärung 828. Cholera in Deutschland 828. Diphtherie- und Choleragift 829. Verbreitung der Cholerabacillen durch Luftströme 829. Tierinfektionsverss. mit Cholerakulturen 829. Bakteriologische Wasserunters. 940. Diphtheriebacillus 941. Cellulose in Bacillen, Schimmel- u. anderen Pilzen 941. Tuberkelbacillen 941. Chemie d. Bakterien 1006. Bakteriologische Wasserunters. 1007. Wasserbacillus 1007. Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroben 1007. Entw. v. Bakterien in verschiedenen Wässern 1008. Einfl. der Wasserbakterien auf d. Cholerabacillus 1008. Antisept. Wrkgg. äther. Öle 1009.

VI. Physiologische Chemie.

Allgemeines.

Chemismus im lebenden Protoplasma 756.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Zus. der Honigtaues der Linde 460. 692. Cuticularisation u. Cutin 535. Nachw. fermentativer Prozesse bei reifen Bananen 535. Giftstoffe d. Flechten 535. Charakteristik des citronensauren Kalkes 536. Pilzcellulose 756. Grenzen d. Anhäufung v. Kohlehydraten in d. Blättern 757.
Vork. d. Merkaptane 536.
Chem. Beschaffenheit von Cytoplasma u. Zellkern 461. Die Proteïnsubstanzen d. Weizens 587. Betaïn und Cholin in Malzkeimen 978.
Cyanwasserstoffs. in den Pflanzen 93. Bestandteile d. indischen Farbstoffs Kamala 589. Kamala u. Rottlerin 589. Farbstoffe v. Drosera Whittakeri 757. Farbstoffe v. Rubia sikkimensis 1062. Farbstoffe u. andere Bestandteile in d. Chay-Wurzel 1063.
Physiologische Bedeutung d. Myrosins in d. Pflanze 1064.
Aschengehalt d. Kernholzes u. Splintes 374. Aschenanalysen v. Holz u. Rinden der Lärche, Weymuthkiefer, Espe u. Hainbuche 375. Einfl. d. Samenproduktion d. Buche auf d. Mineralstoffmengen u. d. Stickstoffgehalt d. Holzkörpers u. der Rinde 375. Zus. gefallener Blätter 650.
Analyse v. Reis 93. Chem. Zus. d. reifen Paprikaschote 650.

Pflanzenphysiologie.

Verh. d. keimenden Samen 376. Wrkg. des Kohlenoxyds auf das Keimen 376. Wrkg. der Elektrizität auf das Keimen d. Samenkörner u. d. Entw. d. Pflanzen 536. Keimung d. Ricinussamens 1064.
Assimilation d. CO_2 durch Chlorophyllpflanzen 93. 692. Stickstofffrage 94. Assimilation einiger Kulturpflanzen 95. Wrkg. d. Lichtes auf d. Atmungsprozefs bei den Pflanzen 95. Wachstum in Wasserstoff 376. Einw. d. Magnesiumlichtes auf die Entw. d. Gewächse 377. Gröfsere Assimilierbarkeit des Salpeterstickstoffs d. frisch gebildeten Nitrate 461. Zerlegung d. Wasserstoffsuperoxyds durch d. Zellen 536.

Einfl. der Feuchtigkeit auf die Entw. der leguminösen Knöllchen 377. Bildung der violetten Pflanzenfarbstoffe 973. Bildg. der Eiweifskörper in der Pflanze 1065. Verdauungsvorgänge bei d. tierfangenden Pflanzen 1065. Material für d. Zuckerbildg. im Tierkörper 1096.
Wodurch werden die knöllchenbesitzenden Leguminosen befähigt, den freien atmosphärischen Stickstoff für sich zu verwerten? 651. Wanderung d. organ. u. unorgan. Bestandteile d. Rotbuche während d. ersten Entwickelung der Triebe 652. Futterwert d. Blätter, Triebe u. schwächsten Zweige verschiedener Laub- und Nadelhölzer 654.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Zus. d. Hämatins u. Hämatoporphyrins 95. Oxyhämoglobin 96. δ-Achroglobin 96. Phosphorhaltige Blutfarbstoffe 218. Glykose im normalen u. diabetischen Blut 377. Blutgerinnung 377. Dissociation d. Oxyhämoglobins in wss. Lsg. 537.
Gallenss., Hippurs. u. Benzoës. in d. Nebennieren 942.
Tiercellulose 218.
Darst. d. Glykogens aus der Leber 219. Spez. Drehung d. Glykogens 538. Vork. v. Glykogen in Blut u. Eiter 538. Glykogen 692.
Proteïnsubstanzen in den lichtbrechenden Medien d. Auges 219. 942. Chemie der quergestreiften Muskels 378. Eiweifskörper d. Nieren- und Leberzellen 539. Schwefelgehalt menschlicher u. tierischer Gewebe 956. Verbreitung u. Bedeutung d. nichtorganisierten aktiven Proteïnstoffes 656. Muskelstroma 1096.
Turacin 379.
Minerastoffe der Knochen und Zähne 943. Fluorgehalt d. Zähne 974.
Natur d. Kohlehydrate d. normalen Harns 539. Xanthinkörper d. Harns 540. Harnsteine 945. Vork. d. Carbaminsäure im Menschen- u. Hundeharn 1096.
Vork. v. Ammoniak im Mageninhalt 379.
Nucleïngehalt d. Frauen- u. Kuhmilch 380.
Umwandlung d. As_2O_3 im Organismus 96. Anhäufung v. $SrBr_2$ 97.

Tierphysiologie.

Peptone als Nahrungsmittel 461.
Eiweifszers. beim Menschen während der ersten Hungertage 221. Ausnutzung d. Eiweifsstoffe in d. Nahrung 540. Nährwert d. Albumosen 541. Ausnutzung gemischter Kost 758. Quelle d. tierischen Wärme 946.
Einfl. v. komprimiertem O auf d. warmblütigen Tiere 97. Einfl. d. Mittels auf d. Atmung d. Frosches 97. Gröfse des respiratorischen Gaswechsels unter den Einfl. d. Nahrungsaufnahme 657.
Mikrobicide Wrkg. des Blutserums 221. Resorption durch die Blutgefäfse 232. Verbb. d. Eiweifskörper mit d. Hämatinen 758. Verdrängung d. CO durch O im Carboxyhämoglobin 758. Ammoniaksalze ins Blut gespritzt 1097.
Eiweifs im Harn infolge d. Geburtsaktes 222. Elementare Zus. des Hundeharns 542. Chem. Vorgänge bei d. Harnsekretion 657. Harngärung und Nachw. der Kohlehydrate im Harn 658.
Oxydation d. Methyl- u. Äthylalkohols im Tierkörper 380. Ein in den tierischen Geweben sich vollziehender Reduktionsprozefs 542.
Eiweifsersparende Kraft des Fettes 97. Fleischmast d. Menschen 98. Eiweifsumsatz bei Entfettungskuren 99. Stoffwechsel bei Gichtkranken 99. Stoffwechselverss. an einem Mädchen 222. Verbleib des Phosphors bei d. Verdauung d. Caseïns 222. Gesetze des Eiweifsstoffwechsels 222. β-Oxybutters. 223. Eiweifsstoffwechsel 223. Resorption alkal. Erden im Verdauungstrakt 381. Fäulnisvorgänge im Darm 381. Physiologie und Pharmakologie der Bauchspeicheldrüse 381. Wrkgg. d. langsamen Zerstörung d. Pankreas 462. Synthetische Prozesse in fastenden Tieren 462. Grundgesetze d. Energieumsatzes im thätigen Muskel 463. Harnsäureausscheidung 463. Verh. einiger Pyridin- u. Naphtalinderivv. im tierischen Stoffwechsel 543. Aufnahme d Nahrung auf die Ausnutzung derselben 543. Einfl. v. Kaffee-Thee-Abkochungen auf künstl. Verdauung 544. Resorption u. Sekretion im Magen 590. Sekretion u. Resorption im Dünndarm 592. Stoffwechselverss. an meinen Kindern 593. Stoffwechsel der Tropenbewohner 659. Funktion des Magens 659. Wrkg. des Kochsalzes auf d. Verdaulichkeit u. d. Umsatz d. Eiweifses 692. Eiweifsverdauung 1065.
Neubildg. v. Kohlehydraten im hungernden Organismus 100. Funktion d. Glykogens bei d. Seidenraupe 100. Abstammung d. beim Phloridzindiabetes ausgeschiedenen Zuckers 224. Phloridzindiabetes beim Frosche 224. Phloridzinverss. am Karenz-Kaninchen 224. Stoffwechsel d. Kaninchen bei akuter Quecksilbervergiftung 1097.
Dulcin 100. Absorption u. physiologische Wrkg. v. Dreifach-Schwefelarsen 101. Wirkungsart d. Eisenmittel 225. Phy-

siologische Wrkg. der Methylmerkaptans 382. Resorption d. Vaseline v. d. Haut 382. Einfl. d. Neutralsalze auf Serum-Allexine, Enzyme, Toxalbumine, Blutkörperchen und Milzbrandsporen 544. 660. Einw. d. Pilocarpins auf d. Organismus 659. Bakterienfeindliche Wrkgg. d. Blutserums 660. Einw. d. Äsculins auf den Organismus 660. Einw. des Mesitylens auf d. Organismus 660. Verh. einiger Zuckerarten im tierischen Organismus 693. Natürl. System der Giftwrkgg. 759. Bakteriengifte u. Gegengifte 760. Absorption durch die Haut 760. Physiologische Wrkg. d. Natriumfluorids 760. Unters. einiger niederländisch-ostindischen Pflanzenstoffe 761. Oxyäthyl- u. Vinylverbb. 761. 1065. 1099. Wrkg. d. Spermins als physiologisches Tonicum auf Autointoxikationen 975. Physiologische Wrkg. d. tellurigen Säure 1097. Wrkg. d. Selens u. Tellurs auf d. tierischen Organismus 1098. Pharmakologie d. Quecksilbers 1098. Physiologische Wrkg. d. Phenokolls 1099. Physiologische Wrkg. des Pikrotoxins 1099. Wrkg. von Spermin auf d. Oxydationsprozesse im Organismus 1099.

VII. Medizinische Chemie.

Ptomaine im Harn bei Ekzem 102. Giftigkeiten nahestehender chem. Verbb. 102. Formanilid 102. Alkaptonharn 103. Verschiedene Giftigkeiten d. Stereoisomeren 103. Diabetes 104. Eiweifszers. bei Chlorose 104. Diabetikerbrot 104. Subkutane Injektionen mit organ. Fll. 105. Diabetikerbrote 105. Wrkg. d. Phenate d. Wismuts 328. Wrkgg. d. Amylenhydrats 329. Essigäther als Erregungsmittel 329. Giftigkeit d. stereoisomeren Weinss. 329. Säureintoxikation 330. Diphtherieheilserum 330. Experimentelle Grundlage d. Blutserumtherapie 331. Natur d. Immunität verleihender Körper 331. Diphtherieheilungsfrage 331. Cholera asiatica, eine Nitritvergiftung 332. Kreolin u. Lysol 333. Kreolin 601. Respiratorischer Gaswechsel bei verschiedenen Formen d. Anämie 601. Unterss. über Diphtherie u. die immunsierende Substanz d. Blutserums 601. Wasserlösliche Kresole 602. Vergiftung durch Fisch 602. Bildg. v. Harnsäuresedimenten 603. Stickstoffausscheidung d. Diabetiker 603. Blutunterss. 603. Milchkuren bei Kreislaufstörungen 762. Zus. d. Lipoms 763. Oxychinaseptol 763. Infektion mit Hühnercholera 763. Deutung d. Choleratodes als Nitritvergiftung 764. 765. Ein Fall v. Chylurie 764. Wrkgg. d. Scopolaminum hydrobromicum 764. Choleragift u. Choleraschutz 765. Toxische Wrkg. v. Hypaphorin 946. Scopolaminum hydrobromicum 947. Alkaptonurie 947. Verss. mit einem neuen Diuretinpräparate 947. Pellagra 948. Stoffwechsel im Fieber 948.

VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Giftigkeit d. Exspirationsluft 101. Anw. eisenhaltiger Grundw. zur Wasserversorgung 105. Verhütung d. Cholera 106. Vernichtung d. Cholerabakterien 106. Reinigung d. Spüljauche 106. Physikalische Prüfung d. Desinfektion mit Wasserdampf 107. Behandlung v. Abwässern 126*. Berliner Leitungsw. 225. Bleiaufnahme durch Quellw. 227. Wasserfiltration u. Cholera 227. Flufsverunreinigung 229. Anw. d. Ferrisulfats als Desinfektionsmittel 284. Wasserversorgung d. Stadt Magdeburg 490. Dampfdesinfektion 490. Strahlungsvermögen d. Kleidungsstoffe 604. Reblaus 604. Leitungsw. der Stadt Bernburg 604. Trockenverhältnisse d. Neubauten 605. Teer zu Desinfektionszwecken 605. Desinfektion d. Wohnräume 606. Desinfizieren städtischer u. industrieller Auswurfsstoffe u. Abwässer 639*. Einfl. d. Lichtes auf Bakterien u. Selbstreinigung d. Flüsse 661. Beleuchtungsfrage 661. Bedeutung d. Raumwinkels zur Beurteilung d. Helligkeit in Schulzimmern 662. Absorption v. giftigen Gasen und

Dämpfen durch d. Menschen 693. Vertikalanemograph 694. Tapetenpapiere 694. Typhusmorbidität 766. Natürl. Ventilation 766. Kanalisation Münchens 766. Darst. bakterienfreien Trinkw. 766. Volksernährung in Neapel 766. Abtötung d. Cholerabakterien 767. Desinfektion 856*. Bleiröhren f. Wasserleitungszwecke 867. Kübel-Reinigungsverfahren 867. Desinfektion d. städtischen Abwässer m. Schwefels. 867. Giftigkeit der Exspirationsluft 868. Milchsterilisierung 868. Saprol 869. Desinfektionswert d. Karbolkalks 869. Die Cholera v. 1892 in Hamburg 870. Einfluſs technisch u. hygienisch wichtiger Gase auf d. Organismus 871. Sterilisierung der W. f. häusliche Zwecke 1017. Luftwechsel 1017. Artesische Brunnen 1017. Abtöten v. Cholerabacillen im W. 1018. Kanalwasserreinigung 1018. Reinigung des Wassers von Mikroben Bakterien etc. auf elektrolytischem Wege 1018.

Phosphoalbuminate 108. Aprikosen-, Kirschen-, Pflaumen- u. Pfirsichkernöl 108. Pflanzen im Dienste d. Milchwirtschaft 109. Wrkg. v. Milchzentrifugen 109. Fettgehalt d. Milch 110. Wassergehalt d. Butter 110. Abnorme Milch 110. Fettgehalt d. Milch mecklenburgischer Herden 110. Anormale Reifungsvorgänge beim Käse 111. 285. Methoden der Fleischkonservierung 284. Käsereifung 284. 1019. [1072]. Milchsterilisator 285. Unters. einiger Konservierungsmittel für Fleisch- u. Fleischwaren 491. Bleihaltige Bierglasdeckel 492. Fettkügelchen in d. Milch 492. Schwefel in Kuhmilch 492. Ingwer 606. Kondensierte u. sterilisierte Milch 606. Gehalt reiner Pfeffersorten u. Pfefferschalen an Cellulose etc. 607. Immunität gegen Cholera durch d. Milch geimpfter Ziegen 608. Brotfrage 608. Bosnischer Trappistenkäse 612. Das Kupfer in d. Nahrungsmitteln 612. Veränderungen des Brotes beim Schimmeln 662. Wert d. gekochten Milch 663. Lecithingehalt d. Butter 663. Keimgehalt d. Frauenmilch 695. Chem. Charakteristik d. Caffeïn u. Theobromin enthaltenden Nahrungs- u. Genuſsmittel 695. Fettausscheidung aus sterilisirter Milch 695. Dulcin u. Sucrol 695. Anw. d. Eiweiſsträger in d. Nahrung d. Menschen 696. Kontrolle d. Lebensmittel 696. Verarbeitung erhitzter Milch 768. Die Milch in Neapel 768. Verbesserung d. Öle 769. Maultiermilch 769. Fleisch 871. Hungerbrot 871. Zubereitung d. Milchnahrung für Säuglinge 1019. Milchzuckerfrage 1019. Milch, abgerahmte Milch u. Molken 1019. Säuglingsernährung 1019. Unters. der im Handel vorkommenden Fleischkonservierungsmittel 1020. Brotbereitung 1020.

Fälschungen in Deutschland 112. Fälschungen in Frankreich 112. 286. 663. 613. Bors. in Naturprodd. 113. Zur Bekämpfung der Butterverfälschungen 285. Fälschungen in d. Vereinigten Staaten 286. 612. Fälschungen in Belgien 286. 872. 949. Fälschungen in England 286. Verfälschung d. Olivenöls 429. Zus d. russ. Honigs 613. Chem. Analyse d. Pfeffers, Unters. d. Verfälschung mit Paradieskörnern 613. Eosin zur Färbung v. Tomaten 613. Fälschungen in d. Schweiz 663. 872. 949. Fälschung v. Eigelb 872. Safranfälschung 949 Bier u. Obstwein 950. Fälschungen d. Butter in England 950. Fälschungen des Zimmts 950.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Darst. v. 1-p-Äthoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon 128*. Darst. d. p-Amidobenzoësäureester d. Guajacols u. Eugenols 128*. Darst. v. Piperazin 128*. 856*. Darst. v. Salolen 128*. Das Pepton Kühne's 229. Wässerige Morphinlsgg. 230. Jodmethylat d. Phenylpyrazols 230. Bereitung v. Borw. 231. Sublimatverbandstoffe 231. Dulcin (p-Phenetolcarbamid 231. 875. Dulcin 231. Digitoxin 232. Pental 232. Physiologische Wrkg. d. Dulcins auf d. Tierkörper 232. Salipyrin, Tolypyrin u. Tolysal 233. Erwiderung auf Angriffe des Herrn J. D. Riedel 233. Chem. Einfl. d. Lichtes auf d. Jodoform 234. Wasserlösliches Kreosot 234. Uricedin 234. Rhabarberwurzel aus Bessarabien 234. Jatropha Curcas 235. Cathartins. 235. Darst. v. p-Äthoxyantipyrin 246*. Darst. v. Jodosobenzoës. 246*. 600*. Darst. von Narceïn und Aponarceïn aus Handelsnarceïn 246*. Pilzvergiftung 330. Zers. v. Chloroform 332. Unterss. über die Sekrete 333. 615. Siambenzoë 333. Kardin 333. Zers. v. Chloroform 333.

Neues Wollfett 334. Lanolin u. Adeps Lanae 335. Verseifung v. Wollfetten 335. Darst. v. p-Äthoxyphenylhydrazin u. p-Äthoxyhydracetin 408*. Darst. von Dihydro-p-äthoxyantipyrin 408*. Darst. v. Salicylid u. Polysalicylid 508*. Darst. v. Salicylsäureacetylamidophenylester 600*. Neue Arzneimittel 614. Salacetol 614. Tagetesblüten 614. Ausscheidung einiger Arzneistoffe durch d. Schleimhaut d. Magens 615. Handelssorten d. Benzoë 615. Oleo de Tamacoaré 616. Wismutphenolate 616. Diphenole u. deren Äther im offizinellen Kreosot 616. Darst. v. Salicylid-Chloroform 639*. Darst. v. substituierten Salolen 856*. Darst. von Acetolsalicylsäureester 856*. Darst. von Xylenolsalol 856*. Milchzucker 872. Carbol - Schwefelsäuregemische 873. Neues Rohkreosol 873. Lysol u. Kreolin Pearson 874. Löslichkeit d. Kresole im W. 874. Ist Kreolin ungiftig? 874. Teer, Pix liquida, als Desinfektionsmittel 875. 952. Antidiphtherin 875. Saprol 876. Asaprol 876. Ilex paraguayensis 951. Pfeilgift der wilden Stämme v. Malâka 951. Derivv. des Salols u. d. Naphtosalole 951. Kresol als Antisepticum 952. Darst. v. o-Homosalicylid- (o-Kresotid-) Chloroform 1015*. Darst. eines leicht verdaulichen Eisenpräparats aus Blut 1016*. Somatose 1066. Zincum boracicum 1066. Zers. v. alkoholhaltigem Chloroform 1067. Unterscheidung des Birkenteers vom Tannenteer 1068. Prüfung d. HgO 1068. Algin 1069.

X. Agrikulturchemie.

Anw. d. Superphosphats 114. Industrie d. Phosphate u. Superphosphate 114. Hornmehl u. Taubendünger 114. Wirksamkeit d. wichtigsten chem. Konservierungsmittel d. Stalldüngers 115. Wrkg. verschiedener Phosphate auf d. Plateauböden 115. Düngerwert d. Melasseschlempe 116. Geschichte der Kalidüngerfabrikation in Staßfurt 382. Wichtigkeit d. Stallmistpflege 383. Gründüngungswirtschaft auf schwerem Boden 383. Wert verschiedener phosphorsäurehaltiger Düngemittel 617. Darst. von Alkaliphosphaten 639*. Phosphorsaures Kali als Dünger 876. Die wasserlöslichen Verbb. d. Phosphors. in den Superphosphaten 876. Ausstreuen des Düngers 877. Welche Dünger dürfen zusammen ausgestreut werden, u. welche einzeln? 877. Düngungsvers. mit Kartoffeln 877. Düngungsversuche 878. Düngungsverss. bei Turnips 878.

Regenfall, Durchlässigkeit u. Verdunstung 116. Adsorptionsvermögen u. Hygroskopizität d. Bodenkonstituenten 117. Wassergehalt d. Ackererde nach längerer Trockenheit 117. Wassergehalt d. Erdbodens 118. Die Arbeit d. Erde u. die Nitrifikation 119. Die niederländischen Hochmoore 119. Bildg. u. Eigenschaften d. Humus 120. Lagerungsverhältnisse u. Bedeutung d. Mineralstoffe d. Torfmoore 120. Noch einmal die Entgiftung im Boden 120. Beschaffenheit d. Kendlmühl-Filz 121. Verss. d. Moor-Versuchsstation auf d. bremischen Mooren im Jahre 1891 383. Verss. d. Moor-Versuchsstation auf d. Mooren im Emsgebiete 384. Thätigkeit im Laboratorium der Moorversuchsstation 384. Reduzierende Vorgänge im Boden 617. Kohlens. der Bodenluft 878. Rosenboden 878. Brunnenwässer im Gebiete d. tiefgründigen Geschiebelehmes 878. Analysen von 10 ungarischen Bodenproben 878.

Krankheit d. Aprikosenbäume 121. Anw. d. Kalisalze für d. Anbau- u. Zuckerrüben 121. Ob salpetersaure Salze für d. Entwicklung d. landw. Kulturgewächse unentbehrlich sind 122. Egyptische Gerste u. Weizen 385. Dreijähriger Kulturvers. mit Weizen u. Klee 385. Ungleichmäßiger Widerstand v. Kulturpflanzen gg. Trockenheit 617. Leguminosen als Stickstoffsammler 618. Chlorose der Reben 618. Unterirdische Bewässerung 618. Zuckerrohr 879. Wrkg. d. Kupfer-Kalksalze bei Bekämpfung d. Peronospora viticola 879. Anbauversuche mit Gründüngungspflanzen 880.

Bessere Anw. d. ausgepreßten Olivenschalen 123. Entbitterung der Lupinen 123. Kleefütterung 123. Schwankungen in d. Zus. d. Milch 124. Beigabe von neutralem phosphorsauren Calcium zu normal beschaffenem Futter 124. Verdaulichkeit v. Reisigfutterstoffen 125. Baumwollsaatmehl u. Baumwollsamenkuchen 385. Rückstände d. Fabrikation ätherischer Ole 385. Verdauung des

Futtersäure 385. Sechs Körnerfutterpräparate 880.
Fütterungsverss. m. Schweinen 126. Milchergiebigkeit d. Schafe 386. Einfl. des Futters auf d. Zus. d. Butter 386. Mastungsverss. m. Hammellämmern 618. Fütterungsverss. m. getrocknet. Rübenschnitzeln 619.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Mikrochem. Analyse d. gesteinsbildenden Mineralien 235.

Krystallographie.

Das spez. Gew. isomorpher Körper 976.

Spezielle Mineralogie.

Tutenmergel-Struktur 236 Bleiglanz 236. Turmalinkrystall 236. Lamellare Struktur d. Quarzes 236. Geikielith 237. Baddeleyit 237. Neuer Typus d. Phosphorite 238. Ursprung d. Na_2SO_4 in d. Luft 238. Entstehung d. Phosphate 238. Krystalle v. Strontiumnitrat 239. Kugelgranit 239. Chiastolith 239. Minerale v. Kalkberge bei Raspenau 239. Chem. Konst. d. Pyrits 387. Berichtigungen zu einer Abhandlung v. H. Moissan 387. Neueres Vorkommen v. Platin 387. Natürl. Manganoxyde 388. 721. Bromierte Boracite 388. Bildg. d. natürl. Al- u. Fe-phosphate 389. Lettowitzer Kaolin 619. Künstl. Bildg. v. Eisenglanz u. Magnetit in d. Eisenrückständen d. Anilinfabriken 619. Künstl. Mineralien, entstanden beim chem. Grofsbetriebe 620. Realgar, Auripigment von Casa Testi 723. Stibiotantalit 723. Krystallformen d. Stephanit v. Sarrabus 723. Kanadischer Spessartin u. Bergkork 724. Die Pyroxenfamilie 724. Markasitzwillinge 724. Descloisite von neuen Fundorten 725. Dumortierit von Harlem 725. Krystallisierter Bertrandit 725. Baryt v. Aspen 725. Nutzbare Mineralien d. bayerschen Waldes 726. Potosi-Silberdistrikt 726. Kupfererze v. Montecastelli 726. Thenarditkrystalle 726. Melilithmineralien 726. Zonarstruktur d. Plagioklase 727. Ettringit u. Alabandin 769. Turmalin 770. Arsenkies v. Weiler 770. Chondrostibian 770. Lithionglimmer 770. Kehveït 830. Geologie Floridas 830. Mineralogische Notizen 830. Manganepidot u. Scheelit 831. Mackintoshit 831. Alnoit 832. Pentlandit 832. Canfieldit 853. Kahoxen 834. Rowlandit 834. Zoisit 834. Goldlagerstätten vom Meadow-Lake 834. Marmorstudien 835. Brazilit 836. Synthese d. Minerale d. Hauyn-Gruppe 836. Neuer Fund in d. Speicksteingruben Göpfersgrün 838. Mineralogische Studien 838. Manganophyll von Långban 838. Konkretionen im dolomitischen Kalkstein v. Durham 839. Gediegen Eisen v. Beresowsk 840. Künstl. Darst. d. Zirkons auf nassem Wege 880. Chem. Konst d. Hornblende 881. Kobalthaltiger Eisenspat von d. Grube Ende im Hartebornthal 881. Durchsichtiger Xenotim 976. Mineralien aus d. Mangangruben v. St. Marcel 977. Natürliche Phosphate 978. Phenakit v. St. Christophe 979. Axinit v. Oisans 979. Erz- und Mineralvorkommen in Transvaal 1022. Bei d. Bleihüttenprozefs in Freyhung erzeugte Monticellit-artige Krystalle 1023. Aragonit 1023. Topas im Fichtelgebirge 1023. Axinit 1025. Künstl. Darst. des Rutils 1024. Mineralogie d. Grube am Cap Garonne 1024. Künstl. Periklas 1024. Unterss. d. Chloromelanits 1024. Pinit 1024. Zeolithe aus d. Basalten v. Rochemaure 1025. Neue Mineralspezies aus Bamle 1025. Unters. der Schneekrystalle 1025. Einfl. d. Lösungsgenossen auf die Krystallisation d. Calciumcarbonates 1100.

Geologische Chemie.

Gesteine.

Kugelgranit 239. Gangdiabase 241. Granitische Einschlüsse in Basalten 242. Granit d. hohen Tatra 242. Mineralquellen v. St. Moritz 243. Sogenannte Sanduhrform d. Augite 243. Erzgänge von Güte Gottes zu Scharfenberg 727. Ganggeologische Verhältnisse bei Himmelsfürst Fdgr. bei Freiberg 727. Bergbau in d. siebenbürgischen Landesteilen 728. Baltische Bernsteinbäume 728. Druck d. Ölgase 728. Hebung d. Insel

Palmarola 728. Die vulkan. Ereignisse v. 1892 729. Kontakthöfe der Granite u. Syenite 730. Wendelsteingebiet 731. Trachytvorkommnisse aus Tunnelaufschlüssen bei Neapel 840. Lherzolithformation von Baldissero 840. Eocäne Serpentintuffe v. Emilia 840. Einschluſs einer alten vulkanischen Gesteinsmasse in d. Vesuvlava 840. Vulkanprodd. 841. Shap-Granit 841. Veränderte Coniston-Schiefer v. Shap 841. Leucitgesteine v. Trapezunt 842. Gebirgsland v. Olekma-Witim 842. Eruptivgesteine der Insel Man 842. Melaphyre und Felsite von Caradoc 842. Krystalline Gesteine 842. Aktinolithschiefer 843. Struktur des Piedmontplateaus 843. Sodalithsyenit 843. Das Grundgebirge der pfälzischen Nordvogesen 882. Zinnerzlagerstätten v. Bolivia 883. Granit und Gneifs im südlichen Schwarzwald 883. Der sogen. archäische Distrikt v. Strehla 884. Leucitphonolithe 884. Geologische u. petrographische Unters. der Umgebung d. Dauner Maare 884. Gesteine des Valle Chialamberto in Piemont 885. Basalte der Euganeen 885. Die Tuffe der Um-Umgegend v. Giefsen 885. Eruptivgesteine Serbiens 980. Die krystallinischen Massengesteine v. Beaufort und Cevins 980. Nottingham-Sandstein 981. Nephelingesteine 1024. Nephelin führende Gesteine 1025. Obsidianbomben aus Australien 1026. Die vulkanischen Herde am Golfe v. Neapel 1026. Ostharzer Eruptivgesteine 1027. Petrographische Studien am Tonalit d. Rieserferner 1027. Gesteine aus d. Gebiete zwischen Usambara u. d. Stefanie-See 1029. Obsidian v. Pilas 1030. Mesozoische Eruptivgesteine v. Virgina 1030.

Anthracide.

Steinkohlen d. Erde 389. Petroleum von Persien 844. Va-haltige Steinkohle 1102. Petroleumschichten der Umgegend von Pechelbronn 981. Chem. Untersuchung sibirischer fossiler Kohle 1103.

Wässer.

Mineralquellen des hessischen Soolbades Salzhausen 390. Neue Jodquelle zu Roy 621. Analysen einiger Mineralquellen 771. 886. Gyrenbader Mineralw. 981.

Luft und Gase.

Meteorite.

Meteoreisen v. Augustinowska 245. Das Eisen von Ovifak 245. Grofsliebenthalscher Meteorit 245. Meteorsteine 390. Analyse des Wauriloff'schen Meteorits 621. Meteorit v. Cross Roads 844. Ein neuer Meteorstein von Hamblen County 981.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Anw. d. Lehren d. physikalischen Chemie für die Zwecke d. analytischen u. technischen Chemie 593. Zur modernen Büchermacherei 664.

Reagenzien.

Phenolphtaleïn als Indikator 287. Natur gewisser Lagg. 664. Natriumsuperoxyd als analytisches Reagens 781. Beständigkeit der Normallagg. von Brechweinstein 732.

Apparate.

Schüttelmaschine für d. Phosphorbest. 142. Druckballon für d. Soxhlet'schen Fettbestimmungsapparat 335. Apparat für Lötrohrbeschläge auf Glas 390. Einrichtungen des elektrolytischen Laboratoriums d. Aktiengesellschaft zu Stolberg 493. Neuer Schwefelwasserstoffapparat für analytische Laboratorien 545. Milchzentrifugen 594. Acidbutyrometrie 665. Weinprober 732. Bürette 1069. Bürette mit automatischer Nullpunkteinstellung 1069. Ureometer 1070.

Spektralanalyse.

Anw. der Leuchtgassauerstoffflamme zu spektralanalytischen Mineralunterss. 772.

Elementaranalyse.

Best. d. organ. Substanzen 391.

Gasanalyse.

Best. v. brennbaren Gasen in d. Luft 126*. Best. kleiner Mengen brennbarer Gase in der Luft 287. Anw. d. Petroleums in d. Gasanalyse 545.

Bodenanalyse.

Bodenunters. 143. Digestionsflasche zur Bereitung saurer Bodenauszüge 887.

Wasseranalyse.

App. zur Entnahme v. Wasserproben aus gröfserer Tiefe 143. Unters. d. W. 594. Anw. v. Na_2O_2 zur Wasseranalyse 1031.

Elektrolyse.

Elektrolytische Trennungen 335. 395. Quantitative Analyse durch Elektrolyse 622. 1032. Elektrolytische Trennung d. Metalle d. zweiten Gruppe 623. Qualitative Analyse durch Elektrolyse 1031. Elektrolytische Best. und Trennungen 1070. Trennung d. Bleies v. Kupfer 1103.

Mafsanalyse.

Volumetrische Methode zur Best. einiger Metalle u. Alkaloide 144. Jodindikator 391. Best. d. fixen u. flüchtigen Säuren d. Weines 493. Titerstellung v. Säuren mittels Natriummetalls 493. Borax als Grundlage d. Acidimetrie 982.

Mikroskopische Analyse.

Mikroskopischer Nachweis d. Eisens 336. Mikrochem. Nachw. d. Eisens 887.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Best. des in W. gel. O 623. 733.
Best. des im W. gel. Sauerstoffs 546.
Behandlung v. Bariumsulfat bei d. Analyse 288. Kadmiumchlorid zur Absorption v. H_2S 337. Schwefelbestimmungsmethoden 493. Schwefelbest. 623. Schwefelbest. in regenerierter Gasreinigungsmasse 733. Best. d freien Säure in Lsgg. v. Oxydsalzen der Schwermetalle 783. Rasche Bestimmung d. Schwefels in Stahl und Eisen 1032.
Best. der freien Salzs. im Magensaft 144. Mafsanalytische Best. freien Chlors 144. Salzsäurebest. im Mageninhalt 393. Ein Wort zu C. v. Noorden's vorstehenden Bemerkungen 393. Best. von Chlor im W. 888.
Prüfung d. Salpeters. auf Jods. 337. 393. Quantitative Trennung d. Jods vom Cl u. Br 594.
Quantitative Trennung v. Jod, Brom und Chlor 773. Best d. Br im Harn 1032.
Nachw. u. Best d. Rhodans im schwefelsauren Ammoniak 546.
Stickstoffbest. in Nitraten nach d. Schmitt'schen Methode 288. Stickstoffbest. in Nitraten 288 Analyse d. Düngemittel 595. Best. d. Stickstoffes im Leuchtgase 773.
Unters. v. Chilisalpeter 289. Best. d. Salpeterstickstoffs in d. Düngern 595. Jodometrische Best. d. Nitrate 595. Best. v. Chloraten, Nitraten u. Nitriten 734.
Nachw. d. Ammoniaks mit Nefsler'schem Reagens 337.
Mafsanalytische Best. der Phosphate 145. Schnelle Best. v. Phosphor 145. Unters. eines Superphosphats und einer reinen Phosphorsäurelsg. 146. Best. d. Phosphors in Kohle u. Koks 147. Best. des Phosphors in Titaneisenerzen 147. Best. des Phosphors im Eisen und Stahl 147. Best. des Phosphors in den Ackererden 147. Mafsanalytische Best. d. Phosphors. 147. Analyse d. Phosphorite 289. Mafsanalytische Best. d. Pyrophosphors. 289. Fällung d. Phosphors. 337. Phosphorsäurebest. 494. Best. d. gelben (gewöhnlichen) Phosphors 734. Best. d. Phosphors. 734. Best. d. Phosphors in siliciumhaltigem Stahl und in Roheisensorten 982. Nachw. v. Phosphor bei Vergiftungen 1103. Phosphorvergiftung 1104.
Nachw. v. As in alkal. Lsgg. 148. Verbesserungen bei Reinsch's Verf. 148. Best. v. Arsen u. Phosphor in Eisenerzen 290. Trennung d. As u. Sb 495.
Gehaltsbest. d. Fowler'schen Lsg. und des Brechweinsteins 495.
Best. d. Rhodan-, Cyan- und Chlorwasserstoffs 148. Best. von Kohlenstoff im schmiedbaren Eisen und Stahl 149. 496. Nachw. d. Cyanwasserstoffs 150. Kohlenstoffbest. im Stahl 290. 337. 394. 1105. Best. des Kohlenstoffs im Eisen 393. Gasvolumetrische Best. d. Kohlenstoffs in Stahl u. Eisen 496. Kohlenstoffbest. im Stahl 734. Best. d. im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs 984. Best. des Cyans in Gasreinigungsmassen 984. Best. d. im Eisen enthaltenen Gesamtkohlenstoffs 1104.
Best. d. SiO_2 338. Analyse von Siliciumcarbid 984.
Best. des Bors 151. Best. der Bors. 151. 773. Industrielle Best. d. Bors. in d. Boronatrocalciten 291.

Metalle.

Toxikologischer Nachw. d. Metalle 735.
Mafsanalytische Best. der Alkalien in den alkal. Arseniten 291.
Direkte Best. v. Kali u. Natron 153. Einw. v. Zn u. Mg auf Metalllsg. 394.
Best. v. Cäsium u. Darst. reiner Cäsium- u. Rubidiumverbb. 546.

Chrombest. in Ferrochrom 388. 735. Chrombest. im Chromstahl u. Chromeisenstein 775. 888.
Trennung d. Eisens v. anderen Körpern 154. Analyse v. Eisen u. Stahl 155. 292. Trennung v. Eisen u. Aluminium, Mangan, Zink u. Calcium 155. Nachw. maskierten Eisens in d. Pflanze 155. Abänderung der Zinnchlorürmethode zur Best. d. Eisens 291. Quantitative Abscheidung d. Eisens aus Metallsalzlsgg. 291. Eisen u. Aluminium in Knochenkohle 292. Chem. Unters. des Stahles 623. Nachw. v. Eisen im Kupfersulfat 1032. Kolorimetrische Best. d. Eisens 1033.
Verlust an Zink während d. Glühens von Zinkoxyd 394.
Best. des Mn 155. 156. Oxydimetrische Best d. Mn 292. Fällung d. Mn durch H_2O_2 u. NH_3 596.
Prüfung v. Zinnerz 293.
Elektrolytische Trennung d. Hg vom Bi 156. Darst. v. Chrom, Mangan, Molybdän, Titan, Wolfram 640*. Trennung v. Quecksilber etc. aus den gemischten Sulfiden 775. Trennung des Cu vom Cd 985. Einfl. des Calciumchlorids auf die Fällung d. Bleies als Sulfid 156. Volumetrische Best. des Bleies 293. Nachw. von Blei im Harn 294. Maßanalytische Best. des Bleies 1106.
Quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe 294. Quantitative Metalltrennungen durch Wasserstoffsuperoxyd 294. Trennung von Blei u. Silber in ammoniakalischer Lsg. durch Chroms. 295. Metalltrennungen in alkal. Lsg. durch Wasserstoffhyperoxyd 985. 986.
Kadmiumspiegel bei d. Unters. d. Harns auf Quecksilber 157. Maßanalytische Best. d. Hg 156. Maßanalytische Best. d. Cu. Fe, Sb u. Zn 157. Elektrolytische Trennung d. Cu vom Sb 157. Best. d. Kupfers als Sulfür 338. Best. d. Kupfers 775. Trennung d. Kupfers v. Wismut 496. 986. Prüfung v. Kupfersulfat 1105.
Verh. d. Titans. gegen Phosphorsalz vor d. Lötrohr 888.

Analyse organischer Verbindungen.

Reagenzien.

Furfurol als Reagens 777.

Reaktionen.

Furfurolreaktionen d. Alkaloide 295. Essigsäure-Ferrocyankaliumreaktion im Harn 496. Eserin 624. Farbenreaktion zwischen Phenylhydrazin und Lignin 736. Farbenreaktion des Hydrasinsulfats auf Lignin 736. Farbenreaktionen v. Aminen u. Aldehyden 888. Cocaïnreaktion 888. Fällbarkeit d. Harns. 986.

Prüfung auf Reinheit.

Chininunters. 295. Prüfung d. Perubalsams 547. Prüfung äther. Öle 596. 667. 736. 777. 889.

Nachweis.

Nachw. einwertiger Alkohole 157. Brauchbarkeit d. Fluoresceïnreaktion zum Nachweis v. Saccharin im Bier 157. Albumosefällung 158. Nachw. d. Alkaloide, d. Saccharins u. d. Salicyls. 295. Nachweis d. Glykose im Harn 338. Nachw. d. Blutes in dem Magen- u. Darminhalt 395. Harn im Trinkwasser 548. Nachw. v. Piperazin im Harn 624. Nachw. des Indicans in d. Pflanze 667. Nachw. v. Chlf. im Harn 778. Nachw. v. Pferdefleisch 889. Nachw. v. Diastase in den Blättern 890. Nachw. v. Saccharin in Ggw. v. Salicyls. 987. Nachw. v. Mineralss. im Essig 1033. Nachw. u. Inversion v. Rohrzucker in Wein 1106. Ehrlich'sche Rk. auf Harn im Trinkwasser 1106.
Neue Eiweißproben 158.

Quantitative Bestimmungen.

Einw. v. Hitze auf Milch 158. Best. des Urobilins im Harn 158. Fettunters. 159. Best. d. Fettgehaltes d. Milch 159. Nachw. d. Butterfälschung 160. Eine Analyse d. Butter 161. Erhitzung der Butter u. Margarine mit Schwefels. 161. Lanolinbest. 161. Analyse d. Knollen-Gewächse 162. Unters. d. Mehle 162. Glykogenbest. 163. Unters. von Chinarinde mittels d. Perforiermethode 163. Gewichtsanalytische Best. d. Pentaglykosen 163. Unters. d. Honigs 164. Analyse des Tabakes 164. Wertbest. des Bergamottöles 164. Best. d. Caffeïns in d. Gewächsen 166. Reduktionsgleichungen d. nach Wein bestimmten Maltose u. Dextrose 166. Harnstoffbest. 167. Nachw. d. Harns. in den Organen 167. Harnsäurebest. 167. Analyse d. ätherischen Öle 168. Best. v. Gerb- und Galluss. 168. Gerinnen einer Milchprobe zu verhindern 247*. Alkohol- u. Extraktbest. in gehaltreichen Weinen 296. Kreosotbest. in Pillen 296. Milchuntersuchungsmethoden 296. Alkohol- und Extraktbest. im Weine 296. Reduktionsgleichungen d. Maltose u. Dextrose 296. Mikroskopische Prüfung d. Mehle 297. 599. Zuckerbest. mittels Phenylhydrasin 298. Anw. v. Bariumhydroxyd in d. Butteranalyse 298. Best. d. Trockensubstanzen u. d. Fettes in d. Milch 298.

Gerbsäurebest. 299. Best. d. Morphins im Opium 299. Analyse v. Fetten 340. Verseifung v. Fetten 340. Wachsunters. 395. Muter's Methode zur Analyse d. Fette u. Öle 396. Untersuchungsmethoden für Fette u. Öle 497. Jodadditionsmethode 498. Unterscheidung der Naturbutter v. Margarine 498. Differentialdiagnose zwischen Eiweifs u. Harzsubstanzen im Harn 498. Unters. echter ätherischer Öle 499. Best. von Eiweifs 499. Brauchbarkeit einiger neuer Milchfett-Bestimmungsverfahren 548. Best. u. Umsetzung d. Blutzuckers 548. Fettbest. in sauerer u. geronnener Milch 549. Best. d. Alkaloide in d. Gewässern 597. Best. d. Indigotins im Indigo 597. Nachw. einer Verfälschung der frischen Milch mit kondensierter 598. Analyse d. kondensierten Milch 598. Schwefelsäurehydrolyse d. Butterfettes 598. Rasche Verseifung für analytische Zwecke 599. Reisöl u. Maisöl 599. Zuverlässigkeit d. Milchfettbest. durch d. Babcock'sche Verfahren 625. Neuerungen auf d. Gebiete d. Elektrometallurgie 627. Best. des Urobilins im Harn 668. Best. der Alkaloide mit Hilfe v. Kaliumquecksilberjodid 668. Best. d. Pentosane u. Pentosen 669. Methylenblau zum Nachw. u. zur Best. v. Zucker im Harn 670. Fettbest. in verschiedenen Mehlsorten 671. Unters. v. Fleischkonserven 737. Trennung der flüchtigen fetten Säuren 737. Best. der Alkaloide 737. 890. Best. d. Morphins im Opium 738. Gehaltsbest. v. Naphtol- u. Naphtylaminsulfoss. 738. Rektifizierter Holzessig 739. Best. d. Zuckers in d. Zuckerrübe 739. Schweinefett 778. Gehaltsbest. u. Darst. v. Jodoformgaze 779. Best. v. Alkaloiden 890. Best. d. Acetons u. d. Salicyls. im Salacetol 891. Best. d. Acetons u. d. Salicyls. im Salacetol 891. Mafsanalytische Best. der Kresole 892. Butterunters. 892. Best. d. im Darrmalze präexistierenden Zuckers 893. Best. d. Rohrzuckers 893. Nachw. d. Mutterkorns 893. Best. d. Hydrazins in Hydrazinsalzen 894. Best. d. Nikotins im Tabak 987. Trennung d. Harns. v. d. Xanthinbasen 987. Nachw. des Saccharins im Bier 987. Unters. des Salacetols 988. Paraffinbest. 988. Unters. v. Preßhefen 988. Darst. von reinem Tannin u. Best. desselben 989. Polarimetrische Unters. v. Mosten und Süfsweinen 1033. Milchfälschung 1033. Pepsin 1033. Acidum oleinicum crudum 1034. Jodadditionsmethode 1034. Kaliumdichromat als Konservierungsmittel für Milch zum Zwecke der Analyse 1034. Wert d. Dialyse bei d. Beurteilung des Honigs 1035. Terpentine u. Harze 1035. Unterscheidung zwischen anormaler und verfälschter Milch 1107. Best. d. Harns. mittels Kupferhyposulfit 1107. Konservierung d. Weins durch Sulfonaphtol 1108. Einw. d. Kohlensäure-Imprägnation auf Milch 1108. Konservierung der Milch 1109. Konservierung d. Milchproben 1110.

Technische Analyse.

Mehlunters. 162. Unters. des Wollfettes 162. Unters. d. Mehle 162. Unters. v. Kautschukwaren 169. Nachw. v. Verunreinigungen d. Coprah- u. Palmenöls 169. Nachw. v. Baumwollsamenöl in Schweinefett u. Olivenöl 170. Aräometrische Prüfung d. Biere u. Malzextrakte 299. Prüfung v. Papier auf Metallteile 300. Caramelbest. in m. Zucker gebranntem Kaffee 300. Druckdestillat d. Fischthrans 300. Technische Analyse v. Hochofenschlacken 340. Wertbest. d. Leimleders 499. Schriftverfälschung 549. Erschöpfter oder gebrauchter Thee 625. Unters. v. Portlandcement 626. Neue Methoden d. Düngeranalyse 626. Gehaltsgarantie im Chilisalpeter 626. Extraktion d. Gerbmaterialien 739. Mehlunters. 779. 1112. Best. d. Paraffins im Braunkohlenteer 894. Nachw. v. Seife im Brotteig 895*. Nachw. v. Baumwollsamenöl im Schmalz 895*. Nachw. von Eisenkies u. Eisenoxyd in d. käuflichen Phosphaten 1110. Diffusion der Gifte in menschlichen Leichen 1110. Prüfung d. Konsistenz v. halbfesten Körpern 1111. Unters. v. Kautschukwaren 1112. Mehlunters. 1112.

XIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Darstellung eines säurefesten Belags auf Glasplatten 247*.

Apparate.

Relative Wirksamkeit v. Absorptionsapp. 171. Darst. v. alkali- u. säurebestän-

digen Flüssigkeitsfiltern 508*. Pneumatischer Wasserstandsanzeiger 740. Dampfkessel-Korrosionen 952.

Metalloide.

Erzeugung v. Sauerstoff 640*. Gewinnung v. Sauerstoff aus d. Luft 702*. Fabrikation v. Sauerstoff aus Calciumplumbat 741. Industrielle Ozonisation 741. Darst. v. Sauerstoff u. Stickstoff 958*.
Konzentration d. Schwefels. 172. Anw. elektrischer Wärme zur Konzentration d. Schwefels. 1112.
Fabrikation v. Bleichkalk 126*. Darst. v. Chlor u. Natronhydrat auf elektrolytischem Wege 341. Darst. v. Chlor 508*. Steigerung d. chem. Energie d. Chlorgases 895*. Rasche Methode zur Darst. v. Chlor 953.
Darst. v. Salpeters. u. Alkalicarbonat aus Alkalinitrat 508*.
Darst. v. Kohlens. aus Mineralien 247*. Gewinnung des Gesamtmenge Cyan als Ferrocyan aus Destillationsgasen 509*. Technologie des Carborundums 626. Kohlenstoffverbb. d. Elemente 697. Carborundum 953. 964.

Alkalien, Glas, Salz etc.

Mischung und Schichtung von Gasen 172. Anw. d. Sauerstoffs in d. Glasfabrikation 627. Verbesserungen in d. Glasbereitung 701*. Darst. v. opaken Gläsern bezw. Milchgläsern 896*.
Elektrolyse von Alkalichloriden 958*.
Darst. von Soda u. Chlor 173. Darst. von Alkalicarbonat mittels Elektrolyse 173. App. zur Elektrolyse wss. Kochsalzlsgg. 672*. Darst. von Chlor u. Ätzalkalien 896*. Künstl. Trona 953. 1009.
Fabrikation von Natriumchlorat 173. Fabrikation d. Borax 173. Gewinnung von Kaliumsulfat oder Kalium-Natriumsulfat aus Salzlsgg. 509*.
Gewinnung von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat u. Ammoniumsulfat 640*.
Brennen von Kalkstein 126*. Reinigung v. kohlensaurem Kalk 896*.
Fabrikation von Aluminiumsulfat 173. Gewinnung von kieselsäurefreier Thonerde 247*. Darst. von krystallinischer Thonerde 509*.
Darst. von kohlensaurem Magnesiumaluminat 928*.
Technologie d. Alkalidichromate 174.
Darst. v. Chromoxyd 175. Darst. v. Ferro- u. Ferrisulfat 958*.
Fabrikation von Bleiweifs u. Chromfarben 126*. 640*. Darst. von Bleiweifs auf elektrolytischem Wege 247*. Fabrikation v. Bleiweifs 301. 958*. Darst. v. Zinnober 702*. Wert d. Erdalkali-Orthoplumbate 742. 844.

Metallurgie.

Elektrolytische Verarbeitung von Erzen u. Hüttenprodd. 549.
Elektrolytische Darst. d. Alkali- und Erdalkalimetalle 627.
Reduktion von Metalloxyden 175. Schmelzung der Ti-haltigen Eisenerze im Hochofen 301. Entschwefelung d. Gufseisens, Schmiedeeisens u. Stahls 628. Rückverwandlung der bei d. Darst. v. Aminbasen abfallenden Eisenrückstände 896*.
Fabrikation von Eisen und Stahl 127*. Nickelstahlarmatur 302. Manganstahl 302. Beziehungen zwischen d. chem. Zus. u. d. physikalischen Charakter der Stahle 628.
Entfernung des Schwefels aus dem Eisen 341.
Aluminium als Raffinierungsmittel für andere Metalle 302. Rasche Fortschritte d. Aluminiumfabrikation 341. Aluminiumverfahren d. Gegenwart 845. Aluminium 628. 846.
Darst. v. Mangan u. Manganlegierungen 1016*.
Metallurgie d. Bleies 302.
Einfl. von Arsen u. Wismut auf Kupfer 176. Raffination v. Kupfer 701*. Methode, Kupfer von Arsen zu befreien 702*.
Raffinage d. rohen Wismuts 303.
Behandlung reicher silberhaltiger Blende 958*.
Abscheidung v. Gold aus d. Lsg. d. Chlorids 127*. Extraktion d. Goldes aus Mineralien mittels KCy 341. Behandlung zinkhaltiger Gold- u. Silbererze 702*.
Elektrische Abscheidung v. Iridium 846.

Verarbeitung der Metalle.

Einfl. d. Glühtemperatur auf d. mechanischen Eigenschaften u. d. Struktur d. Messings 176. Neue Metalllegierung 703*.
Bekleidung von Gegenständen mit einer neuen Legierung 127*. Ferrosiliciumanoden 509*. Vorbereitung v. Aluminium für d. Darst. galvan. Überzüge 928*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Involuta latet in alto veritas 742.
Anw. d. Wasserglases 303. Darst. eines marmorähnlichen Kunststeins aus Gipsstein 640*. Fortschritte in der Cement-Industrie 954.
Härtungsmethoden von Bausteinen 846. Darst. künstlicher Steine, Platten oder dergl. 1016*.

Zuckerfabrikation.

Organ. Substanzen in der Zuckerhirse 499. Soxhlet's neues Raffinationsverfahr. 629. Traubenzuckersirup 847. Einw. v. Alkalien, Kalk u. Baryt auf Glykose 1113. Melasse bildende Salze 1114. Anw. d. Calciumdisulfits in d. Zuckerfabrikation 1114. Reinigung d. Safts durch pulveriges Ca-hydrat 1114. Anw. d. Baryts in d. Zuckerfabrikation 1114.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Antwort auf Effront's Bemerkungen 177. Reinigung d. Alkohole durch Na_2O_2 629. Verbesserung d. Branntweine und Liköre 630. Künstl. Altern d. Alkohole 954. Reinzuchthefe 1009.

Wein.

Schweflige Säure, zusammengesetzte Äther u. Glycerin im Weine 177. Eisengehalt d. Weine 177. Färbung d. Weine 178. Beurteilung d. Weine 179. Verbesserung „fuchsiger" Weine 303. Chem. Beurteilung d. Weine 342. Einfl. d. Acidität d. Mostes auf d. Zus. d. Phlegmas 500. Mannitweine 500. Weine von amerikanischen Reben 629. Das Eisen im Wein 630. Zus. d. Moste u. Weine d. preufs. Weinbaugebietes 630. 955. Einw. von Calciumsulfit u. Kaliumdisulfit auf die alkoholische Gärung 847. Altserbische u. macedonische Weine 955. Das Altern d. Weine 957.

Bier.

Hopfen 179. Borsäuregehalt des Bieres 179. Keimgehalt ausschankreifer Biere 303. Einfl. einiger Salze d. Brauw. auf d Zus. d. Würze 304. Malz, Würze u. Bier 304. 396. Konservierung d. Bieres mittels Kohlens. 304. Scheinbare Salicylsäurereaktion 500. Zus. der russ. Brauergerste 501. Unters. v. Surrogaten für Bier 697. Anw. v. Hansen's System in Obergärungsbrauereien 698. Kolorimetrie d. Bieres u. d. Würze 698. Scheinbare Salicylsäurereaktionen des Caramelfarbmalzes 698. Krankheiten d. Bieres 848. Normalgewachsenes und ausgeschossenes Malz 1010.

Essig 599. 1010.

Färberei.

Allgemeines.

Beizen.

Aluminium-, Eisen- u. Chrombeizen 127*. Theorie d. Beizfärbungen 342. Bleioxyde 1115.

Bleichen.

Bleichen von Textil- u. Papierstoff 127*. Bleichen v. Baumwollgarnen in Kötzern oder Spulen 928*. Verbessertes Bleichmittel 959*.

Färben.

Anw. v. Nitrosoverbb. für die Färbung tierischer Faser 127*. Färben und Bedrucken von Wolle u. anderen Textilstoffen 509*. Erzeugung von Tris- und Tetrazofarbstoffen auf d. Faser 510*. Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle 510*. Blaufärbung mit Indigo 699. Darst. von künstl. Indigo auf d. Faser 1115. Anw. v. Chinonoximen 1115.

Teerfarbstoffe.

Fortschritte in d. Industrie d. Farbstoffe 179. 681. Darst. von Amidoazokörpern aus Diamidodiphenylmethanbasen 247*. Darst. von Leukobasen d. Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe als Auramin 248*. Darst. naphtalinhaltiger Thioninfarbstoffe 248*. Darst. eines Orange-Farbstoffes d. Akridinreihe 248*. Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf d. Faser 248*. Darst. v. α_1-Amido-β_2-naphtol-α_2-sulfos. 248*. Darst. v. beizenfärbenden Disazofarbstoffen aus Diamidosalicyls. 311*. 782*. Darst. eines gelben basischen Farbstoffes der Auramingruppe 311*. Darst. von Farbstoffen d. Indigoreihe 312*. Darst. von blauroten Azofarbstoffen aus Dehydrothio-ψ-cumidin 312*. Darst. eines blauroten Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin 312*. Darst. von Monoazofarbstoffen aus Amidosulfo-, bezw. Amidocarbonss. u. p-Xylidin 312*. Darst. von 1,8-Dioxynaphtalin-α-monosulfos. 312*. Darst. von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux und seinen Analogen 344*. Darst. v. stickstoffhaltigen Farbstoffen d. Alizarinreihe 344*. Darst. v. Farbstoffen durch Kondensation von Oxazinen mit alkylierten Amidobenzhydrolen 344*. Darst. v. Farbstoffen d. Alizarin-Cyanin-Reihe 404*. Darst. von Alizarincyaninen u. deren Chinonen aus Oxychrysazin 405*. Darst. von Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin 405*. Darst. blauer, direkt färbender Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenoläthern 405*. Darst. von alkylsubstituierten alkaliechten Farbstoffsulfosa. d. Triphenylmethanreihe 405*. 1039*. Darst. einer neuen Dioxynaphtalindisulfos. 405*.

Darst. von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus m-p-Diamidophenylbenzimidazol 406*. Darst. von Aquarellfarben 406*. Darst. d. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-Disulfos. aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-Disulfos. 507*. Darst. von Orangefarbstoffen d. Akridinreihe 511*. Darst. von Aurin 511*. Darst. v. neuen Basen durch Kondensation von Benzidin oder Diamidodiphenoläther mit Formaldehyd 511*. Darst. von Parafuchsin u. Homologen 511*. Darst. von Azofarbstoffen, welche einen Diazosulfosäurerest enthalten 511*. Darst. v. Disazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfos. 511*. Darst. einer Monosulfos. d. $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtols. 512*. Reinigung von Rohanthracen u. Rohanthrachinon 512*. Erzeugung von Disazofarbstoffen auf d. Faser 512*. 991*. Darst. eines schwarzvioletten basischen Farbstoffs aus p-Phenylendiamin u. Chinondichlorimid 512*. Neue Farbstoffe u. deren Anw. in d. Färberei 550. 1115. Darst. basischer Disulfidverbb. (Thiurete) 550*. Darst. benzylierter Diamidodiphenylmethanbasen 551*. Darst. eines blauen Farbstoffes durch Kondensation von β-Amidoalizarin mit Formaldehyd 551*. Darst. von Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd 551*. Darst. d. Disulfitverbb. d. Methylen-p-amidophenols und Methylen-p-amido-o-kresols 551*. Darst. neuer Alizarinfarbstoffe 551*. Darst. d. o-Toluolsulfos., bezw. deren Alkalisalze 552*. Darst. blauer basischer Farbstoffe 552*. 990*. Fabrikation v. Azofarbstoffen 703*. Darst. v. alkylierten m-Amidophenolen 704*. Darst. einer α-Naphtylamindisulfos. 704*. Darst. von Farbstoffen aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleïns 704*. Darst. von violetten Säurefarbstoffen d. Triphenylmethanreihe 744*. Darst. v. Baumwolle direkt färbenden sekundären Disazofarbstoffen 744*. Darst. von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-Disulfos. 780*. Darst. roter bis violetter basischer Phenazinfarbstoffe 780*. Darst. von Azofarbstoffen aus einer neuen Dioxynaphtalindisulfos. 780*. Darst. einer β-Amidooxynaphtoësulfos. 781*. Darst. d. m-Diamidodiphens. und d. Diphenylindicarbons. 781*. Darst. eines Naphtoltrisulfosäuremonamids 781*. Darst. v. 2 isomeren Dioxynaphtoëss. 781*. Darst. v. o-Amidoditolylamin 781*. Darst. eines Säurefarbstoffes der Malachitgrünreihe 781*. Darst. eines blaufärbenden Farbstoffes aus molybdänsaurem Ammoniak u. Phosphors. 782*. Darst. eines violettschwarzen Farbstoffs aus β_1-Amido-α_1-naphtolmonosulfos. 782*. Darst. wasserlöslicher Induline 782*. Darst. v. δ-Amidonaphtol aus ϑ-Amidonaphtalinsulfos. 782*. Darst. eines basischen Farbstoffes aus Gallocyanin 783*. Darst. von Naphtalinindigo 783. Darst. von Farbstoffen aus Cinchonidin u. alkyliertem Amidobenzhydrol 788*. Erzeugung v. Azofarbstoffen auf tierischer Faser 848. Einw. des Lichtes auf tierische, mit Naphtalinamin präparierte Fasern 848. Einw. d. Lichtes auf Farbstoffe 957. Darst. v. $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-α_3-sulfos. 959*. Darst. v. $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtol-$\beta_3\beta_3$-disulfos. 959*. Blaue u. bläulichgrüne Farbstoffe 959*. Darst. v. β_3-Amido-α_1-naphtol-α_3-sulfos. 960*. Umwandlung v. Azofarbstoffen aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-Disulfos. in d. entsprechenden Farbstoffe aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$ disulfos. 960*. Anw. d. Chromfluorids u. d. basischen Chromfluoride in d Färberei u. Zeugdruckerei 960*. Umwandlung d. Azofarbstoffe in d. entsprechenden Farbstoffe aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 960*. Darst. v. Dis- u. Polyazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 989*. Darst. v. Farbstoffen d. Indulinreihe aus symmetrischen p-Diamidodialkylthioharnstoffen 990*. Darst. v. blauschwarzen Azofarbstoffen aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Amidooxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 990*. Darst. v. orangen Azofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfos. 990*. Darst. eines orangeroten Farbstoffes d. Akridinreihe 990*. Darst. v. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disufos. 991*. Darst. v. Diäthoxydiamidodiphenylmethan 991*. Darst. v. hydroxylreichen Farbstoffen d. Alizarinreihe 991*. 1014*. Darst. v. Sulfoss. d. Tetraalkyldiamidodiphenylmethane 991*. Darst. v. Sulfoss. d. Methylbenzyl-Äthylbenyl- u. Dibenzylanilins 991*. Farbstoffe der Rosanilinreihe 992*. Darst. von Farbstoffen aus d. Klasse d. Alizarincyanine, bezw. Oxyanthradichinone 992*. Darst. v. Farbstoffen aus d. Klasse d. Alizarincyanine 992*. Darst. v. Phenylnaphtylaminsulfoss. 1014*. Darst. v. Naphtalinpolysulfoss. 1014*. Darst. beizenfärbender Farbstoffe aus Anthradichinonen u. Phenolen 1014*. Gewinnung d. braunen Farbstoffes d. Quebrachoholzes 1014*. Darst. d. α-Chinolinverbb. d. Anthra- u. Flavopurpurins 1016*. Darst. d. α-Nitroanthra- u. Flavopurpurins 1039*. Darst. basischer, säureechter Azofarbstoffe aus Diazobenzyl-dialkylaminen 1040*. Darst. alkaliechter Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin 1040*. Darst. violettschwarzer Disazofarbstoffe aus αp-Amidophenoldisulfos. 1040*. Darst. von m-Cyantetramethyldiamidotriphenylcarbinol 1040*. Gewinnung eines braunen

Farbstoffes aus d. Schale d. Queensland-Bohne 1040*.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Fabrikation d. Farbholzextrakte 180.

Anstrichfarben und Lacke.

Darst. eines Grundstoffes für Lacke und Anstriche 552*. Bildg. d. Farblacke 633. 743. Darst. einer in W. nicht löslichen Masse zu Anstrichen 1014*.

Tinte.

Anilintinten 180. Entgegnung 804.

Photographie.

Positivverfahren m. Chromaten 181. Druckverfahren mit Chromaten 181. Lichtempfindliche Manganverbb. 181. Photographie in d. natürlichen Farben 182. Tonverfahren für Platindrucke mittels Uran 305. Lichtempfindliche Substanzen 305. Lichtempfindliche Molybdänverbb. 343. Ein System d. Entwickler 343. Ein neues Fixiermittel 634. Druckverfahren mit Kobaltsalzen 635. Zweck d. d. Natriumsulfits beim Entwickeln 635. Photochemie d. Vanadins 635. Druckverfahren m. Zinnsalzen 636. 743. Tonen u. Fixieren 636. 1035. Photogr. Entwickler 783*. Neue Fixiermittel 1035. Thiosinamin 1035. Photochemie d. Antimons 1036. Photographieren in den Naturfarben 1116. Lichtempfindliche Farbstoffe 1116.

Brennmaterialien.

Kohlen.

Cannelkohle aus dem Ostrau-Karwiner Becken 182. Ursachen d. Selbstentzündung 396. Gase im Kohlenstaub 1010.

Kohlenprodukte.

Vergasung v. Kohlen u. fl. Kohlenwasserstoffen 183. Ceresinfabrikation 397. 636. 1011. 1036. Elektrische Erregung des Benzins 1117.

Gasfabrikation.

Reinigung v. Leuchtgas 127*. Verarbeitung d. Ammoniakw. 501. Carburation d. Leuchtgases 636. Darst. v. carburiertem Wasserstoff 702*. Gewinnung von Cyaniden aus Leucht- u. Heizgas 703*. Fabrikation v. Leuchtgas 703*. Mischgas u. Generatorgas 848. Zers. von Mineralölen 959*. Wassergas u. dessen Anw. 1037. Steinkohlen Persiens 1117.

Heizung.

Brennwert d. Gase 183. Veränderung d. Eisenwässer 550. Brennwertbest. 1012.

Beleuchtung.

Das Auer'sche Gasglühlicht vom hygienischen Standpunkt beurteilt 305. Entflammungspunkt der Mineralöle 306. Kohlenabscheidung in Gasbrennern 306. Verbrennungswärme d. Steinkohlengases 501. Gasglühlicht 1117. Einfl. d. Stärke d. Säure, welche zur Reinigung der Naphtaöle diente, auf d. photometrischen Eigenschaften ders. 1119.

Zünd- und Sprengstoffe.

Fabrikation v. Nitroglycerin 183. 343. Moderne Schiefspulver 306. Relative Empfindlichkeit explosiver Substanzen 307. Pyroxylin 502. Sprengstoffe 502. Künstl. Hervorrufung v. Benzinbränden 637. Nitrierung v. Cellulose 702*. Darst. einer für d. Bereitung v. Nitrocellulose geeigneten Cellulose 1015*. Darst. von amorpher Cellulose 1015*. Meteorit v. Barbotan u. l'Aigle 1030.

Fette und Seifen.

Kapok-Öl 700. Trocknende Öle 700. Feuergefährlichkeit d. Ceresinfabrikation 743. 851. Darst. harter, harzartiger Körper 783*. Ausnutzung d. Küchenabfälle 1013. Reinigung v. Fetten und Ölen 1015*. Oxydation d. fetten Öle 1037. Spermacetöl 1038. Baumwollstearin u. Maisöl 1039.

Vermeintliche Verseifung v. Leinöl durch Bleiweifs 184.

Faserstoffe.

Auflösen v. Cellulose 703*. Selbstentzündung d. Seide 184. Krystallische Prodd. d. kalksüchtigen Seidenwürmer 307.

Zus. einer Juteprobe 307. 503. Wasserdichte Gewebe 704*.

Derivv. d. Lignins 184. Chem. Vorgänge beim Sulfitverfahren 503.

Harze und ätherische Öle.

Kautschuksurrogate 397. 399. Darst. eines Lösungsmittels für Schellack u. ähnliche Harze 406*. Regenerierter Kautschuk 744. Wasserdichte Kautschukstoffe 1118.

Leder und Gerberei.

Zum Schlufswort d. Herren v. Schröder u. Pässler 307. Bakterien auf Gerberinden

700. Gerbeprozefs 851, 853. Fermentation in d. Lederindustrie 1013. Gerben mit Eisenoxychlorid-Chlornatrium 1015*. Enthaarung d. Häute 1120.

Verschiedenes.

Etiketten auf Glas etc. 808.

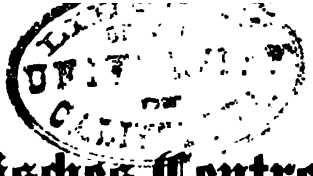
Litteratur.

Tafel zur Ermittelung d. Alkoholgehaltes [308]. Technisch-chemisches Jahrbuch [308]. Anleitung zu d. Laboratoriumsarbeiten [308]. Milch [309]. Le Laboratoire de Toxicologie [309]. Merkantilisches Drogen- u. Chemikalien-Wörterbuch [309]. Der angehende Apotheker [310]. Konversationslexikon [310]. [503]. Berzelius u. Liebig [310]. Benzinbrände [400]. Chemie d. Parfüme [400]. Elektrizität u. Magnetismus [401]. Totalreflektometer [401]. Photographie für Anfänger [401]. Allgemeine chem. Mineralogie [402]. Handbuch d. Sodaindustrie [402]. Chemische Präparatenkunde [403]. Lehrbuch d. Kohlenstoffverbb. [403]. Handbuch d. Tabakkunde [403]. Wirtschaftliche Bedeutung chem. Arbeit [404]. Saccharin [404]. Jahrbuch f. Photographie [404]. Relatorio annual do Instituto Agronomico do Estado de São Paulo [508]. Anleitung zur chem.-technischen Analyse organ. Stoffe [504]. Organ. Reaktionen u. Reagenzien [504]. Kurze Anleitung zur techn.-Analyse [504]. Tafeln zur qualitativen chem. Analyse [505]. Kurze Anleitung zur qualitativen chem. Analyse [505]. Prüfung d. chem. Reagenzien auf Reinheit [505]. Einführung in die Mafsanalyse [506]. Kurzes Lehrbuch d. analytischen Chemie [506]. Anleitung zur qualitativen Analyse [506]. Lehrbuch d. analytischen Chemie [507]. Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten [507]. Lehrbuch d. gerichtlichen Chemie [638]. Einleitung in das Studium d. Kohlenstoffverbb. [638]. Anorganische Chemie [638]. Unters. des Trinkw. [811]. Adelsdokumente österreichischer Alchemisten [1120]. Vork. v. Tellur [1120]. Anleitung z. Unters. d. W. [1120].

Verzeichnis der Abbildungen.

1. Luftthermometer (E. Meyer) 2.
2. Destillierapparat (M. Müller) 3.
3. Luftbad mit Luftzirkulation (Kähler) 3.
4. Luftbad mit konstanter Temperatur und Luftzirkulation (Kähler) 4.
5. Thonfilter (Pukall) 63.
6. Bakteriologische Wasseruntersuchung (Griffiths) 63.
7. u. 8. Desinfektion mit Wasserdampf (Dunker) 107.
9. Extraktionsapparat (Carcano) 130.
10. Thermostat (Mahlke) 130.
11. und 12. Schwefelwasserstoffapparat (Goyder) 131 u. 132.
13—15. Schüttelmaschine (Wdowiszewski) 142 u. 143.
16. u. 17. Best. von C in Fe und Stahl (Pettersson und Smith) 149 u. 150.
18. Best. d. B (Moissan) 151.
19. Trennung des Fe v. anderen Körpern (Ledebur) 154.
20. Analyse der äther. Ole (Benedikt und (Strache) 168.
21—24. Best. d. kritischen Gröfsen einiger organ. Verbb. (Altschul) 186—187.
25. App. für Löslichkeitsbestimmungen (Deszáthy) 194.
26—31. Organisation der Hefezellen (Hieronymus) 215—216.
32. Trennung des Bleies vom Sn und Sb (Jannasch und Remmler) 294.
33—35. Best. des spez. Gew. von Fl. (v. Divis) 311.
36. Druckballon für Soxhlet's Fettbestimmungsapparat (Greff) 335.
37. u. 38. Destillieraufsatz (de Koninck) 345.
39. Kohlensäureapparat (Lunge) 345.
40—42. Muffelofen mit Gasheizung (Borchers) 346 u. 347.
43. u. 44. Apparat für Lötrohrbeschläge auf Glas (Goldschmidt) 391.

45. Lufttrockenschrank (Spencer) 513.
46. Lampe für monochromatisches Licht (Wiley) 514.
47. Extraktionsapparat (Wiley) 515.
48. Torsionsviskosimeter (Doolittle) 516.
49. Laboratoriumspresse (Witt) 516.
50. Rührwerk (Witt) 517.
51. Hahn für Vakuumexsikkatoren (Ernst) 517.
52—54. Trichter (Diehl) 518.
55. Universalapparat (Hofmann) 519.
56. Reitersicherung an analyt. Wagen (Markl) 519.
57. Spez. Wärme der Paraffine (Capstick) 520.
58. Schwefelwasserstoffapparat (de Koninck) 545.
59. u. 60. Regenerativgasofen (Bigot) 553.
61. Perforierapparat (Baas) 554.
62. Volumenometer (Myers) 554.
63. u. 64. Hydrostatische Wage (Sartorius) 56
65. Schwefelbestimmung (M.) 623.
66—70. Apparat zur Acidbutyrometrie (Gerber) 665. 667.
71. u. 72. Apparat zur Elektrolyse wss. Kochsalzlsgg. (Cutten) 672.
73. Apparat für Lichtabsorption (Lüpke) 673.
74. u. 75. Wägeapparat (Schweitzer) 675.
76—79. Vorlesungsapparate über Verbrennung (Lüpke) 678.
80. u. 81. Elektrischer Ofen zur Darst. von Metallcarbiden (Mühlhäuser) 697.
82. Filtriertrichter (v. Poncet) 705.
83—85. Manokryometer (de Visser) 707.
86. Weinprober (Horn) 732.
87. Schwefelbest. in Gasreinigungmasse (Meyer) 733.
88. Vergrößerte Skala für Rübenpolarisation (Frič) 785.
89. Petroleumlampe mit Wasserkühler (Frič) 785.
90. Extraktionsapparat (Bartels) 787.
91. Extraktionsapparat (Hagemann) 787.
92. Extraktionsapparat (Horne) 787.
93. Apparat zur Best. des spez. Gew. der Gase (Meslans) 789.
94. Schwefelwasserstoffapparat (Meyer) 790.
95. Apparat zur Best. der Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären (Phookan) 793.
96. App. zur Unters. von Generatorgas (Fischer) 850.
97. u. 98. Digestionsflasche zur Bereitung saurer Bodenauszüge (Snyder) 887.
99. Glasschiffchen zum Wägen bei Butterunterss. (Späth) 892.
100. Apparat zur Best. des Hydrazins (Petersen) 894.
101. Apparat zur elektrolyt. Gewinnung von Chlor und Ätzalkalien (Faure) 896.
102. Schwefelwasserstoffapparat (Gallenkamp) 897.
103. u. 104. Gasvolumeter (Gantter) 898.
105. Apparat zur Darst. von P_4S_3 (Helff) 929.
106. u. 107. Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff (van de Stadt) 932.
108. Ofen zur Darst. von Carborundum (Mühlhäuser) 933.
109. Carnot'scher Apparat zur Best. des Fluors (Wrampelmeyer) 974.
110. Best. des Phosphors in Si-haltigen Roheisensorten (Spüller und Kalman) 983.
111—113. Minimalgebläse (Schiff) 1042.
114—116. Elektromotorische Kräfte der Polarisation (Le Blanc) 1046.
117. Bürette mit automatischer Nullpunktseinstellung (Alt, Eberhardt u. Jäger) 1070.
118. Bürette für schnelle Titrierung (Garbutt) 1071.
119. Ureometer (Hinds) 1071.
120—122. Apparate für elektrolytische Bestimmungen und Trennungen (Vortmann) 1072.
123. u. 124. Selbstthätige Vorrichtung zum Filtrieren und Auswaschen (Raikow) 1073.
125. u. 126. Selbstthätige Spiritusgebläselampen 1075.
127. App. für Löslichkeitsbest. (Kulisch) 1086.
128—130. Apparate zur Prüfung der Konsistenz von halbfesten Körpern zur Butterprüfung (Sohn) 1111.



Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. **No. 1.** **5. Juli.**

Apparate.

Lothar Meyer, *Ein kleines Laboratoriums-Luftthermometer.* Dasselbe ist eine abgeänderte Form eines von J. T. BOTTOMLEY (Philos. Mag. **26**. 149) angegebenen Apparates und wird vom Vf. folgendermafsen beschrieben:

Das trockene Luft oder besser Stickstoff enthaltende eigentliche Thermometergefäfs *A* steht durch ein nur einige Zehntel Millimeter weites Rohr in Verb. mit dem Gefäfse *B*, das auf seinem oberen nur 1 mm im Lichten messenden Stücke eine eingeritzte Marke *m* trägt. Man kann diese Marke nicht auf der engen Kapillare anbringen, weil sich hier das Quecksilber nicht richtig einstellen würde. Die Marke wird aber recht weit oben an *B* angebracht, um den schädlichen Raum möglichst zu verkleinern. Das Gefäfs *B* steht durch ein ebenfalls 1 mm weites Rohr mit *C* und durch einen dickwandigen engen Gummischlauch mit dem Quecksilber enthaltenden Gefäfse *D* in Verbindung. Letzteres ist auf einem Stücke Kork befestigt, welches an einer Schnur hängend zwischen zwei Holzleisten beweglich ist. Die Schnur geht durch eine in das hölzerne Stativ eingesetzte kurze Glasröhre und ist auf der Rückseite des Stativs durch eine Feder festgeklemmt. *C* trägt oben den Dreiweghahn *E*. Dieser Hahn führt durch eine wagerechte enge Röhre zu dem BABO'schen Verbindungsschliff *F* (s. HARKER **92**. II. 441) u. dem Manometer *GG*. Durch eine dritte, nach unten gehende Röhre, einen durch ein Loch des Stativs führenden dickwandigen Gummischlauch und eine lange Glasröhre steht der Hahn *E* auch mit der hinten stehenden dreihalsigen Flasche *H* in Verbindung, welche durch zwei Hähne entweder mit der Wasserluftpumpe oder einem Gummigebläse *J* verbunden werden kann. Der Apparat ist absichtlich so eingerichtet, dafs das Thermometer *ABC* nur mit dem Manometer, niemals aber mit der Flasche *H* in Verb. kommen kann. Das Manometer dagegen ist in Stellung *a* des Hahnes in Verb. mit der zur Regulierung des Druckes dienenden Flasche *H* und in Stellung *b* mit dem Thermometer. Da das Gefäfs *A* der Unveränderlichkeit wegen aus Jenaer Thermometerglas bestehen sollte, mufsten auch die Teile *B*, *C* und der Hahn *E* aus demselben hergestellt werden, da sich das Thermometerglas mit anderen Sorten nicht zusammenschmelzen läfst.

Um das Luftthermometer zum Gebrauche herzustellen, werden zunächst die Gefäfse *CBA* mit ganz trockener Luft oder Stickstoff gefüllt, was sich am bequemsten durch Durchleiten bewirken läfst, wenn man das untere Ende von *A* zunächst zu einer feinen, später zuzuschmelzenden Spitze auszieht. Alsdann wird dieser Teil mit dem Manometer u. der Flasche *H* verbunden, nachdem man zuvor durch Öffnen des Hahnes an *D* etwas trockenes Quecksilber hat nach *B* fliefsen lassen. Die dadurch in *B* abgesperrte Luft schafft man zum grofsen Teile dadurch fort, dafs man die Flasche *H* luftleer pumpt und das Manometer *G* abwechselnd mit ihr und dem Gefäfse *C* in Verb. setzt. Will man das Thermometer zur Messung niedriger Temperaturen benutzen, so ist es zweckmäfsig, ein wenig mehr Luft in *A* u. *B* zu belassen, als *A* bei Mitteltemperaturen u. Atmosphärendruck zu fassen vermag. Nachdem genügend Luft aus *B* durch das zuerst eingelassene Quecksilber ausgetreten ist, läfst man aus *D* so viel nachfliefsen, dafs *B* bei passend eingestelltem Drucke ungefähr bis

zur Marke gefüllt ist, und das Quecksilber in dem anderen engen Rohre ebenfalls ungefähr in der Höhe der Marke steht. Alsdann wird der Hahn an *D* geschlossen u. ebenfalls der untere *L* der beiden Quetschhähne unterhalb *B* zugeschraubt.

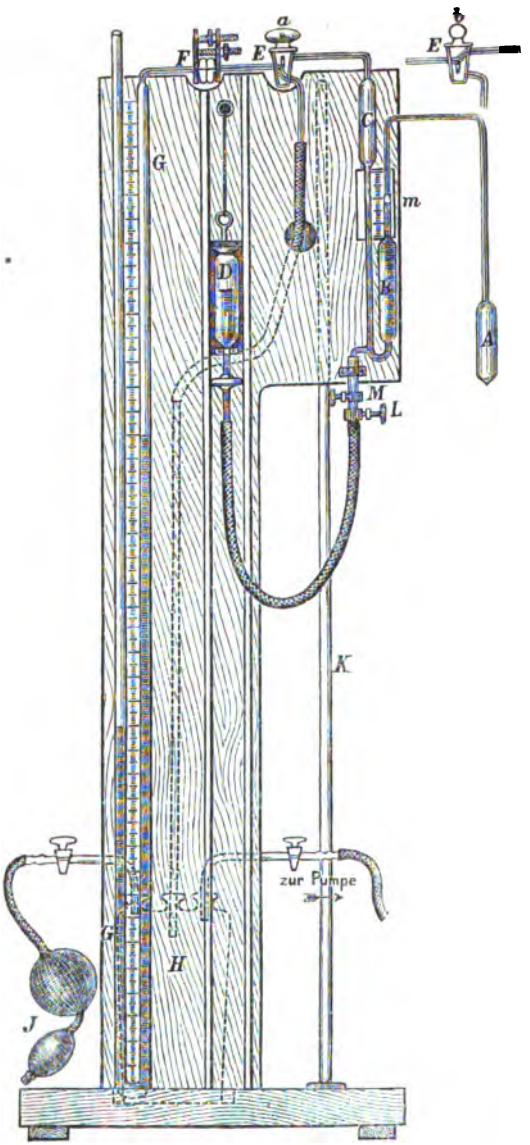


Fig. 1.

Um eine Temperaturbestimmung auszuführen, stellt man zunächst in *H* u. dem mit ihm verbundenen Manometer *G* einen Druck her, welcher jedenfalls geringer ist als der, welchen die Luft im Thermometer bei der zu messenden Temperatur ausüben wird. Ohne diese Vorsicht könnte es leicht geschehen, dafs Quecksilber aus *B* nach *A* übergetrieben würde. Alsdann bringt man *A* in den Raum, dessen Temperatur gemessen werden soll. Um dies bequem ausführen zu können, ist auf dem Fufse des Thermometers die Eisenstange *K* eines gewöhnlichen BUNSEN'schen Stativs angebracht, an welche in der Figur weggelassene Ringe und Klemmen so befestigt werden können, dafs *A* gerade in die Mitte eines in einen solchen Ring eingehängten doppelten Becherglases gestellt werden kann. Um das Quecksilber jetzt auf die Marke *m* einzustellen, wird der Druck in *C* allmählich gesteigert. Dies geschieht durch Einlassen oder Einblasen von Luft in die Flasche *H* und Verbinden derselben mit dem Manometer *G*. Da hierbei allemal nur eine geringe Menge Luft in den oberen Teil von *G* gelangt, so ist keine Gefahr vorhanden, dafs bei der Verb. von *G* mit *C* das Quecksilber aus *B* nach *A* hinüber geschleudert werde, was leicht eintreten könnte, wollte man *C* unmittelbar mit *H* verbinden. Trotzdem kann man sehr schnell den richtigen Druck in *C* erhalten, indem man den Hahn *E* wiederholt abwechselnd in Stellung *a* u. *b* bringt. Die letzte feine Einstellung auf die Marke *m* macht man durch Anziehen oder Lockern der halb offenen Klemme *M*, welche auf das Quecksilber im Gummischlauche drückt. Befindet sich in *B* genau die richtige Menge desselben, so stellt sich jetzt auch im anderen Schenkel das Metall so hoch wie bei *m*. Da dies

indessen schwer zu treffen ist, so habe ich hinter *m* eine kleine Millimeterskala angebracht, an welcher der Unterschied des Standes in beiden Schenkeln abgelesen werden kann. Aufserdem ist noch das Barometer und der Stand des Manometers *G* abzulesen. Um letzteres bequem und ohne Fernrohr genau ausführen zu können, hat Vf. hinter dem Manometer eine in den Silberbelag einer Spiegelglasplatte eingeritzte Millimeterteilung in das Holz des Gestelles einlegen lassen, auf der man den Stand des Quecksilbers bei derjenigen Stellung des Auges abliest, bei welcher die Kuppe und ihr Spiegelbild in derselben Horizontalen liegen. Die Summe der drei auf 0° reduzierten Ablesungen des Barometers, des Manometers *G* und des Standes bei *m* ergiebt den Druck, dem die Luft in *A* ausgesetzt ist. Dieser Druck wäre proportional der absoluten zu messenden Temperatur 262,64, wenn nicht der kleine schädliche Raum oberhalb *m* und in der Kapillare wäre. Dieser Raum ist aber so klein, dafs man seinen Einflufs fast vernachlässigen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1047—51. 15/5. [28/4.] Tübingen.) ARENDT.

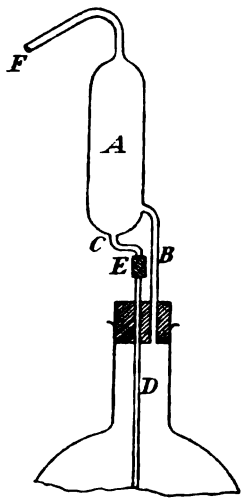


Fig. 2.

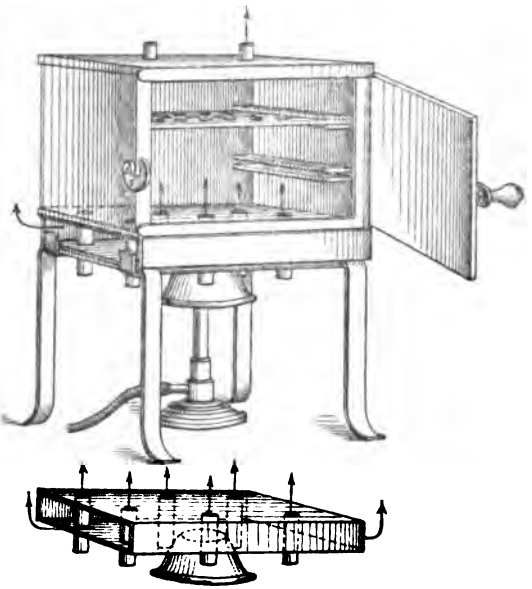


Fig. 3.

Max Müller, *Ein zuverlässiger Destillierapparat.* Um das Überreifsen von Flüssigkeitstropfen bei der Destillation, namentlich bei der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL zu verhindern, verwendet man den Destillieraufsatz, Fig. 2. Die Dämpfe treten durch *B* in den ca. 70 ccm fassenden Raum *A* ein, geben dort das Spritzwasser ab und gehen durch *F* zum Kühler. Die in *A* gesammelten Spritzwässer gehen durch *C*, den Schlauch *E* und das enge, auf den Boden des Destillierkolbens reichende Glasrohr *D* in den Kolben zurück. Der Apparat ist durch ALT, EBERHARDT und JÄGER in Ilmenau in Thüringen zu beziehen. (Z. angew. Ch. 1893. 229—30.) BODLÄNDER.

Max Müller, *Glycerin als Heizflüssigkeit für Trockenschränke.* Der Vf. hat bei Verwendung von Kochsalzlsg. als Heizflüssigkeit für Trockenschränke dieselben Übelstände empfunden wie SEUBERT (**93**. I. 969) und empfiehlt gleich diesem verd.

Glycerin als Heizflüssigkeit. (Z. angew. Ch. 1893. 270—71. 1/5. Braunschweig. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

Max Kähler, *Über ein neues Luftbad mit Luftzirkulation.* PETERSEN stellt folgende Anforderungen an Trockenschränke: 1. verschiedene konstante Temperaturen bei genügender Räumigkeit; starke Ventilation durch den Trockenraum zur Abführung des verdampften W. und 3. Zuführung der Wärme durch direkte Leitung von der Heizfläche. — Der Trockenkasten Vfs. (Fig. 3) soll diese Anforderungen erfüllen. Derselbe besitzt 2 Böden, die durch Röhren mit einander verbunden sind. Eine in der Mitte des Bodens angebrachte Öffnung dient zum Unterstellen eines Bunsenbrenners. Zunächst entsteht dadurch ein Luftstrom, der mit den h. Verbrennungsgasen gemischt zwischen den beiden Böden seitlich abfließt und das Röhrensystem gleichmäßig erwärmt. Durch letzteres gelangt ein zweiter Luftstrom in das Innere des Trockenkastens, der nach Sättigung mit Wasserdampf oben abfließt. Die hierdurch bewirkte stetige Luftzirkulation begründet eine schnelle Trocknung und eine konstante Temperatur im Trockenraum. Das Ende der Verdampfung ist erreicht, wenn ein kaltes, über den mit Pfeil versehenen Tubus gehaltenes Becherglas vollkommen klar bleibt. — Der Apparat, aus Cu oder Al angefertigt, wird von MAX KÄHLER und MARTINI, Berlin W., geliefert. (Chem.-Ztg. **17**. 396.) HEFELMANN.

Max Kähler, *Über ein neues Luftbad mit konstanter Temperatur und Luftzirkulation.* Die Regelmäßigkeit einer gleichmäßigen Verteilung der Temperatur im Innern des vom Vf. jüngst beschriebenen Luftbades (s. vorst. Ref.) wird bei Anwendung von Flüssigkeitsbädern unabhängig vom Gasdruck. Auch bei dem neuen Apparat (Fig. 4) findet das Trocknen mit Hilfe eines stetig aufsteigenden, h. Luftstromes statt, während die Heizgase seitlich abfließen. Der Kasten besteht aus mit Asbest belegten Cu-Platten und zeigt im Innern Dimensionen 20:20:35. Durch den als Boden dienenden Hohlraum führt schräge hindurch ein sich kreuzendes Röhrensystem, das von der umgebenden Fl. isoliert ist. Der unten herausragende Teil des Systems ist 7 cm lang und wird von den h. Verbrennungsgasen umspült, wodurch die in das Innere gehende Luftströmung erhitzt wird. Im Inneren des Apparates herrscht gleiche Temperatur. Diese beträgt bei Verwendung von Wasser 95°, von kalter, konzentrier NaCl-Lösung (D. 1,21 = 25,5 Bé.) 103°. Letztere Temperatur gilt jedoch nur für den Teil des Apparates, der von sd. NaCl-Lsg. umspült wird. Darüber hinaus herrscht die Temperatur der Wasserdämpfe, 99°. In den verschiedenen Horden herrscht überall die

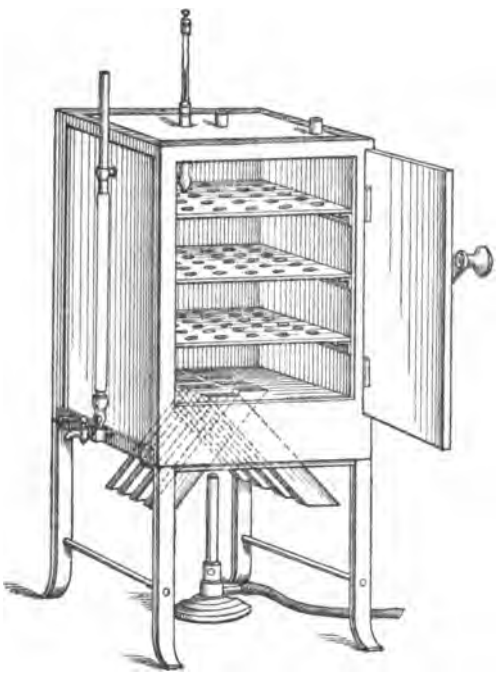


Fig. 4.

gleiche Temperatur. 72 g W. verdampfen in 1 Stunde, wobei die Anfangswärme von 103° auf 85° sinkt, um bei zunehmender Trocknung wieder auf 103° zu steigen. Der Apparat eignet sich also zum Trocknen unter 100°: MAX KÄHLER und MARTINI, Berlin W. (Chem.-Ztg. **17**. 610—11.) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Ostwald, *Über die Leitung der Elektrizität durch Metalle.* Ein Modell, das man sich aus Platten zweier verschiedener Stoffe, welche die Elektrizität unendlich gut metallisch leiten und gegen einander thermoelektrisch wirksam sind, zusammengesetzt denkt, würde alle Begleiterscheinungen der metallischen Leitung zeigen. Es drängt sich der Gedanke auf, den Molekülen der Metalle und dem Medium, in das sie eingelagert sind, die obigen Eigenschaften zuzuschreiben, um jene zu erklären. Die Einzelheiten sind von ausgesprochen physikalischem Interesse. (Z. physik. Chem. **11**. 515—20. 28/4. Leipzig.) NERNST.

A. Ditte, *Untersuchung eines galvanischen Elementes mit Kadmium und Ammoniaksalzen.* Als Fortsetzung seiner Unters. (**93**. I. 971) untersucht Vf. jetzt die Verhältnisse in einem Leclanché-Element, in welchem das Zink durch Kadmium ersetzt ist. Die fundamentale Wirkung in den verschiedenen Formen dieses Elementes ist immer eine exothermische Elektrolyse der salzhaltigen Fl., aus der ein Alkali und Chlor resultiert, das mit dem Metall des Elementes das entsprechende Chlorid bildet. Wegen der verschiedenen Dichten zwischen den Teilen der Fl., die mit Alkali beladen sind, und denen, die an Metallchlorid reich sind, ist die Fl. des Elementes nicht homogen. Sie ist in ihren oberen Teilen mehr alkal. und enthält im unteren Teile mehr Zink und Kadmium. Die verschiedenen horizontalen Schichten bieten dem Strome nicht den gleichen Widerstand dar, so daſs sich die Elektrolyse nicht in allen Niveaux mit derselben Leichtigkeit vollzieht, woraus sich verschiedene Erscheinungen erklären. Auſserdem giebt das gebildete Alkali durch Rk. auf das Metallsalz Anlaſs zur Bildung entweder von Oxyd oder von mehr oder weniger komplizierten Verbb. Indem sich diese in gewissen Regionen der Fl. absetzen, werden sie die Ursache von besonderen Erscheinungen, die jedem Element ein besonderes Gesicht geben. (C. r. **116**. 1128—31. [15/5.*].) SACHSSE.

W. Lapraik, *Über die Absorptionsspektra einiger Chromverbindungen.* (Chem. News. **67**. 232. 245—46. — C. **93**. I. 817.) BODLÄNDER.

A. Ditte, *Untersuchung über das Leclanché-Element.* Vf. hat seine früheren Unterss. (**93**. I. 971) fortgesetzt u. macht weitere Angaben über den Chemismus in dem genannten Elemente. (C. r. **116**. 984—86. [1/5.*].) SACHSSE.

G. Guglielmo, *Modifikation des Raoult'schen Gesetzes.* Durch die vorgeschlagene Modifikation sucht Vf. das RAOULT'sche Gesetz auch auf die Fälle nicht zu stark verd. Lagg. anwendbar zu machen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 290—95. [8/4.].) SACHSSE.

W. Meyerhoffer, *Über eine Regel bezüglich der Zahl der gesättigten Lösungen bei Doppelsalzsystemen.* Kupferchlorid bildet mit Tetraäthylammoniumchlorid zwei wasserfreie Doppelsalze, das *Cupribitetraäthylammoniumchlorid*, $CuCl_2.2N(C_2H_5)_4Cl$, u. das *Pentacupribitetraäthylammoniumchlorid*, $5CuCl_2.2N(C_2H_5)_4Cl$. Letzteres zerfällt unterhalb 31,9° in Berührung mit W. unter Abscheidung von $CuCl_2 + 2H_2O$, ersteres kann oberhalb 15,5° in Berührung mit Krystallen von $CuCl_2 + 2H_2O$ nicht existieren, sondern geht in das Pentasalz über. Aus diesen Daten entwickelt der Vf., ohne zeitraubende Löslichkeitsbestimmungen anzustellen, nach dem bekannten Schema die Gleichgewichtsbedingungen der gesättigten Lagg. Punkte, wo Systeme verschiedener

Stoff- u. Phasenzahl sich kreuzen, will der Vf. nicht mehr multiple, sondern *Systempunkte* nennen. Der Vf. nimmt an, daſs in der Lsg. des reinen Pentasalzes nur zwei Stoffe enthalten sind, das Pentasalz (nicht seine Komponenten) u. W. (Monatshefte f. Chemie **14**. 165—75. [2/3.*] Wien. Lab. v. LIEBEN.) BODLÄNDER.

Wyrouboff, *Der Zustand der Körper in Lösungen.* Die Lsgg. und selbst die Dämpfe enthalten nicht chemische Moleküle, sondern unendlich komplexere Teilchen von eigner Symmetrie und physikalischen Eigenschaften, die auf dieser Symmetrie beruhen. Als Beweis für diese Anschauung führt Vf. folgende Beispiele an. Die beiden Modifikationen des Jodquecksilbers lösen sich in groſser Menge in Methylenjodid. Kühlt man eine ungefähr bei dem K gesättigte Lsg. auf ca. 150° ab, so erhält man gelbe Krystalle, kühlt man stärker auf 60° ab, so erhält man rote Krystalle. Bei 150° ist die Farbe der Lsg. gelb, bei 60° rötlich. Die beiden Modifikationen bleiben also in der Lsg. erhalten, und da sie sich nur durch ihre Krystallsymmetrie von einander unterscheiden, so muſs man annehmen, daſs diese Symmetrie in den gelösten Teilen erhalten bleibt. Auch ein alter Vers. von FRANKENHEIM spricht in demselben Sinne. Erhitzt man die beiden Modifikationen des Quecksilberjodids unterhalb ihres Umwandlungspunktes, 130°, so sublimieren beide Modifikationen, wobei die eine gelbe, die andere rote Krystalle giebt. Die Dämpfe sind also in beiden Fällen nicht identisch und enthalten Teile von verschiedener Symmetrie. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 216—17. 5/5. [14/4.*].) SACHSSE.

St. J. Thugutt, *Über die Abweichungen von den Gasgesetzen der Lösungen.* Vf. stellt eine Reihe von Hypothesen auf, um gewisse Ausnahmen vom einfachen Verhalten gelöster Stoffe zu erklären; neben der elektrolytischen Dissociation soll die hydrolytische unter gewissen, nicht näher erörterten Umständen mitspielen, und bei konzentrierten Lsgg. soll die Hydratbildung störend eingreifen. Wegen der Begründung dieser und weiterer Hypothesen muſs Ref. auf das Original verweisen, da ihm dieselbe nicht klar geworden ist, bezw. fortgelassen zu sein scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 583—89.) NERNST.

Emil Haase, *Einige Schmelzpunktbestimmungen.* Mittels des von L. MEYER (S. 1) beschriebenen Luftthermometers wurden die F. einer Reihe von Substanzen, die durch Eintauchen in eine Kältemischung aus CO_2 und Ä. zum Erstarren gebracht waren, bestimmt:

Chlorbenzol	Brombenzol	Jodbenzol	Chlortoluol o-	Chlortoluol m-	Chlortoluol p-	Bromtoluol o-	Bromtoluol m-	Bromtoluol p-
F.	−44,9	−31,1	−29,8	−34,0	−47,8	+7,4	−25,9	−39,8	+28,2°

Chloroform	Chlorpikrin	Äthylenchlorid	Benzylchlorid	Benzotrichlorid
F.	−62,0	−64,0	−42,0	−48,0	−22,5°

Benzaldehyd	Zinkmethyl	Zinkäthyl	Titanchlorid	Arsentrichlorid
F.	−26,0	−40,0	−28,0	−25,0	−16,0°

Bei −75° wurden dickflüssig und trübe die Valeriansäureäther des Methyls, Äthyls und Propyls, sowie n-buttersaures Amyl; dickflüssig aber klar waren: die Amyläther der Ameisen-, Essig- und Valeriansäure, letzterer gallertartig steif, ferner Ameisensäureisobutyläther; Anisol und Phenetol. Wenig dickflüssig wurden: essigsaures Isobutyl, propionsaures Methyl und Athyl und n-buttersaures Äthyl. Unverändert blieben bei −75,0°: ameisensaures Methyl und Propyl, essigsaures Methyl, Äthyl und Propyl, Äthylchlorid, Äthylidenchlorid, Äthylidenchlorobromid, Methylbromid, Trimethylenbromid, Kohlenoxychlorid, Siliciumchlorid und Einfach-Chlorschwefel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1052—54. 15/5. Tübingen. 23/4.) BODLÄNDER.

Iw. Schröder, *Über die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von*

seiner Schmelztemperatur. Bekanntlich läßt sich aus der Änderung der Löslichkeit s mit der Temperatur die Lösungswärme Q thermodynamisch berechnen:

$$\frac{d\,ln\,s}{dT} = -\frac{Q}{2T^2}$$

oder integriert:

$$ln\,s = \frac{Q}{2T} + \text{konst.}$$

Steigert man die Temperatur bis zum F. des sich lösenden festen Körpers, so nähert sich nach Vf. die Zus. der gesättigten Lsg. derjenigen des geschmolzenen festen Körpers (dies trifft aber nur zu, wenn der geschmolzene feste Körper u. das Lösungsmittel in jedem Verhältnis mischbar sind! D. Ref.); indem Vf. ferner stillschweigend die Voraussetzung macht, daſs die obigen Formeln auch für konz. Lsgg. gültig bleiben (was im allgemeinen auch nicht annähernd zutrifft), bestimmt er die Integrationskonstante zu:

$$\frac{\varsigma}{2T_0} = \frac{Q}{2T} = \text{konst.},$$

worin ς die Schmelzwärme des sich lösenden festen Stoffes bedeutet.

Zur Prüfung dieser Formeln hat Vf. die Löslichkeit von p-Dibrombenzol, Naphtalin und Metadinitrobenzol in verschiedenen Alkoholen, in Ä., Chlf. und verschiedenen KW-stoffen bestimmt, und zwar bis zum F. hinauf. Die benutzte Methode war die von ALEXEJEW, wonach gewogene Mengen von Lösungsmittel und festem Körper erhitzt werden, bis letzterer bis auf wenige feine Kryställchen verschwunden ist; der in diesem Augenblick abgelesenen Temperatur entspricht dann die Löslichkeit im abgewogenen Mengenverhältnis. Im Sinne der obigen Formeln ergab sich, daſs Löslichkeiten in gleichen Abständen von den Schmelztemperaturen für verschiedene feste Körper und in verschiedenen Lösungsmitteln annähernd gleich sind; doch trifft diese Regel nicht für die alkoh. Lsgg. zu. Abgesehen von letzterem Falle lassen sich die erhaltenen Resultate am einfachsten dahin deuten, daſs die Sättigungstemperatur hauptsächlich vom Molekülverhältnis des lösenden und gelösten Stoffes und erst in zweiter Linie von ihrer chemischen Natur abhängig ist, u. daſs der Lösungsvorgang einer Mischung zweier indifferenten Gase vergleichbar ist. (Z. physik. Chem. **11**. 449—65. 28/4. Lab. d. Berg. Inst. Petersburg.) NERNST.

H. C. Jones, *Über die Bestimmung des Gefrierpunktes sehr verdünnter Salzlösungen.* Die Arbeit enthält die ausführlichere Beschreibung des bereits (**93**. I. 458 u. 715) angedeuteten Verfahrens, sowie die Resultate weiterer Messungsreihen. Ausführlich untersucht wurden Kaliumsulfat, Chlorbarium, Magnesiumsulfat, Chlor-, Brom-, Jodkadmium, Kadmiumnitrat und Zinkchlorid. Die Salze des Kadmiums sind erheblich schwächer dissociiert, als die des Bariums, u. zwar nimmt die Dissociation in der Reihe vom Chlor bis Jod ab, während das Nitrat viel stärker dissociiert ist. Der Vergleich der aus der Leitfähigkeit bestimmten Dissociation mit den Zahlen des Vf. giebt für die stark verd. Lsgg. gute Resultate; bei gröſseren Konzentrationen scheint eine teilweise Bildung von Doppelmolekülen störend zu wirken. (Z. physik. Chem. **11**. 529—51. 28/4. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

W. Ostwald, *Die Thermochemie der Ionen.* Elektrolysiert man ein Kupfervoltameter, so verwandelt sich an der Anode das metallische Kupfer in Kupferionen, die in Lsg. gehen, während an der Kathode der umgekehrte Prozeſs stattfindet. Die Wärmetönung an der Anode ist gleich der elektrischen Arbeit, die durch die Potenzialdifferenz zwischen Metall und Lsg. gegeben ist, plus der Ionisierungswärme, d. h. der

Wärmemenge, die entwickelt wird, wenn metallisches Kupfer in den Ionenzustand übergeht. Die gesamte Wärmemenge, die an der Kathode frei wird (während natürlich an der Anode die gleiche Wärmemenge gebunden wird), kann direkt gemessen werden, wie auch von BOUTY, JAHN u. a. ausgeführt worden ist. Da aber die Schwierigkeiten solcher Messungen nicht gering sind, so sucht Vf. diese Gröfse aus der Änderung der elektromotorischen Kraft des Kupfers gegen Kupfersulfat mit der Temperatur thermodynamisch zu berechnen; dabei macht Vf. die Voraussetzung, dafs die bei Erwärmung der einen Elektrode des Voltameters gemessene elektromotorische Kraft die gesuchte Gröfse liefert (dies setzt voraus, dafs innerhalb einer verschieden temperierten Kupfersulfatlsg. keine Potenzialdifferenzen auftreten). Es ergiebt sich so, dafs 10,2 Cal. entwickelt werden, wenn ein Formelgewicht Kupfer, d. h. 63,4 g, in Lsg. geht.

Der Betrag der elektrischen Arbeit ist gleich der Potenzialdifferenz von Kupfer und der Lsg. Nach der Methode der Tropfelektroden bestimmt, ergiebt sie sich zu —0,6 Volt, die äquivalent 27,7 Cal. ist; die Differenz von —17,5 Cal. ist also die Ionisierungswärme des Kupfers, d. h. die Anzahl grofse Kalorien, die entwickelt werden, wenn das Kupfer den Ionenzustand annimmt. In der gleichen Weise sind die Zahlen der folgenden Tabelle berechnet:

		Für eine Valenz
Kalium	+ 61,0 Cal.	61,0 Cal.
Natrium	+ 56,3 „	56,3 „
Lithium	+ 62,0 „	62.0 „
Strontium	+115,5 „	57,8 „
Calcium	+107,0 „	53,5 „
Magnesium	+106,7 „	53,4 „
Aluminium	+117,5 „	39,2 „
Mangan	+ 48,1 „	24,0 „
Eisen (Ferroionen)	+ 20,0 „	10,0 „
Eisen (Ferroionen in Ferriionen)	— 12,1 „	—12,1 „
Kobalt	+ 14,6 „	+ 7,3 „
Nickel	+ 13,5 „	6,8 „
Zink	+ 32,6 „	16,3 „
Kadmium	+ 16,2 „	8,1 „
Kupfer (Cupriionen)	— 17,5 „	— 8,8 „
Kupfer (Cuproionen)	— 17,0 „ (?)	—17,0 „ (?)
Quecksilber	— 20,5 „	—20,5 „
Silber	— 26,2 „	—26,2 „
Thallium	+ 1,0 „	+ 1,0 „
Blei	— 1,0 „	— 0,5 „
Zinn	+ 2,0 „	+ 1,0 „

Im allgemeinen ist, wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, die Ionisierungswärme um so gröfser, je leichter das Metall in den Ionenzustand übergeht. Der Umstand, dafs der Übergang vom Ferroion in das Ferriion mit einer Wärmeabsorption von 12,1 Cal. verknüpft ist, weist auf die kräftige oxydierende Wirkung der Ferrisalze hin.

Läfst man gasförmiges Chlor und metallisches Kalium zu Chlorkalium in wss. Lsg. sich vereinigen, so besteht die hierbei beobachtete Wärmetönung einfach aus der Summe der Ionisationswärmen von Chlor und Kalium. Wenn letztere bekannt ist, so kann man erstere berechnen. Man findet so, dafs bei der Ionisierung des Chlors 40,1 Cal. entwickelt, bei der des Wasserstoffes 0,8 gebunden werden. (Z. physik. Chem. 11. 501—14. 28/4. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

W. Louguinine und **Iw. Kablukov**, *Wärmeentwicklung bei der Verbindung von Brom mit ungesättigten Substanzen der Fettreihe.* 1. *Trimethyläthylen*, K. 38—38,5°. Für die Rk. $C_5H_{10} + Br_2 = C_5H_{10}Br_2$ wurde im Mittel von drei Verss. 27285 cal. für 1 Grammmolekül gefunden. — 2. *Hexylen*, K. 68—68,5°, $C_6H_{12} + Br_2 = C_6H_{12}Br_2$ entwickelt 28843 cal. — 3. *Diallyl*, K. 59,25°. In diesem Falle konnten beträchtliche Fehler entstehen, weil sich neben $C_6H_{10}Br_4$ auch $C_6H_{10}Br_2$ bilden konnte. Es wurde daher eine dem angewandten Brom genau entsprechende Menge Diallyl genommen. Im Mittel wurde für die Rk. $C_6H_{10} + 2Br_2 = C_6H_{10}Br_4$ 56114 cal. für das Grammmolekül gefunden. — 4. *Allylalkohol*, K. 95,7—96°, $C_3H_6O + Br_2 = C_3H_6Br_2O$ entwickelt 27732 cal. Die Rk. ist indes nicht ganz glatt, da sich nicht unbeträchtliche Mengen HBr bilden. *Allylbromid*, K. 69,75°, die Rk. $C_3H_5Br + Br_2 = C_3H_5Br_3$ entwickelt 26695 cal. für das Grammmolekül. (C. r. **116**. 1197—1200. [23/5.*].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

W. Muthmann und **J. Schäfer**, *Untersuchungen über das Selen.* 1. Über Alkaliselenbromide. Analog den Alkalitellurhalogenverbb. bilden sich aus einer Lsg. von SeO_2 in HBr mit Bromalkalimetallen Doppelverbb., die den Tellurverbb. isomorph sind. Untersucht wurde K_2SeBr_6 und $(NH_4)_2SeBr_6$, letzteres ist schwerer löslich. Vf. scheint dieser Isomorphismus von Wichtigkeit wegen der Stellung des Tellurs im periodischen System und führt aus, daſs die Nichtisomorphie von Kaliumseleniat und Kalliumtellurat noch keineswegs feststeht. Selenalkalichloride kann man nicht erhalten, weil Selentetrachlorid schon durch wenig W. in HCl und SeO_2 zers. wird. Auch Ag_2SeBr_6 und Na_2SeBr_6 konnten nicht erhalten werden. 2. Über einige Alkalihalogenpyroselenite. Aus schwach salzsaurer Lsg. von überschüssiger SeO_2 und KCl scheiden sich monosymmetrische Krystalle von der Formel $KCl.2SeO_2.2H_2O$, ab, analog erhält man das Rubidium- und Ammonsalz und die Verbb. $KBr.2SeO_2.2H_2O$ und $NH_4Br.2SeO_2.2H_2O$. Aus dem K-Salz erhält man durch frisch gefälltes Silberoxyd NILSON's Kaliumtetraseleniat, $KHSeO_3.H_2SeO_3$. Weil dieses Salz nur zwei Drittel des W. bei 100° verliert, betrachten Vff. es als $KHSe_2O_5 + H_2O$, also als saures Pyroselenit und ihre chlorbromhaltigen Salze als Alkalisalze des Chlorides und Bromides der pyroselenigen Säure. 3. Zur Bestimmung der selenigen Säure. SeO_2 zersetzt sich mit KJ in salzsaurer Lsg. glatt zu Jod, Selen und W., wegen des als violetter Nd. in der Fl. bleibenden Selen ist die Titration etwas schwierig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1008—16. 15/5. [20/4.] München. Lab. d. Mineral. Instituts.) WAGNER.

M. Bodenstein und **Victor Meyer**, *Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze.* Die von V. MEYER, KRAUSE und ASKENASY (**91**. II. 611. **92**. I. 922) angestellten Verss. über den zeitlichen Verlauf der langsamen Vereinigung zweier Gase haben zu keinen befriedigenden Resultaten geführt, weil die Beschaffenheit der Gefäſswände einen erheblichen Einfluſs auf den Verlauf der Rk. ausübte. Auch für Chlorknallgas konnten BUNSEN und ROSCOE das Gesetz, das den zeitlichen Verlauf der langsamen Verb. von Chlor mit Wasserstoff beherrscht, nur erkennen, als sie dasselbe Gasgemenge in demselben Glasgefäſse längere Zeit der Einw. des Lichtes unterwarfen. Wenn man dasselbe Gemisch in verschiedenen Gefäſsen genau den gleichen Versuchsbedingungen unterwirft, sind die Mengen von Chlorwasserstoff, die dabei entstehen, sehr verschieden. Bessere Resultate sind zu erwarten, wenn man eine umkehrbare Rk. zweier Gase verfolgt. Ein solcher umkehrbarer Prozeſs ist die Zers. des Jodwasserstoffs in der Hitze, da sich Jod u. Wasserstoff teilweise in der Hitze wieder verbinden. Um reines Jodwasserstoffgas darzustellen, wurde reiner Wasserstoff mit Joddämpfen über erhitzten Platinasbest geleitet, das HJ in W. absorbiert, daraus

durch Erwärmung entwickelt, durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet und durch von gelbem Phosphor und phosphoriger Säure reinen, roten Phosphor vom Jod befreit. Die Einfüllung des Gases in Glaskugeln erfolgte in ähnlicher Weise wie in den früheren Verss. die Fällung der Knallgasgemische. Besondere Sorgfalt wurde auf das Fernhalten von Sauerstoff verwandt. Da im Lichte auch reines Jodwasserstoffgas nach langer Zeit vollständig in Jod und Wasserstoff zersetzt wird, erfolgten die Verss. im Dunklen.

Bei der *Bestimmung des Gleichgewichtszustandes* zwischen den drei Gasen bei höherer Temperatur zeigte sich, dafs annähernd derselbe Grenzzustand nach einiger Zeit in verschiedenen Röhren erreicht wird, wenn die Temperatur konstant erhalten wird; dies war der Fall, sowohl wenn man vom Jodwasserstoff, als wenn man von einem Gemisch von Jod mit Wasserstoff ausging. Es wurden zersetzt: bei der Temperatur des sd. Schwefels, 448°, 21,04, resp. 21,50%, im Retendampf, 394°, 19,57%, im Quecksilberdampf, 350°, 17,39% und im Diphenylamindampf, 310°, 16,69%. Da oberhalb 300° die Zers. mit Temperaturerhöhung zunimmt, mufs der bei gewöhnlicher Temperatur endotherme Jodwasserstoff sich bei höherer Temperatur unter Wärmeentwicklung bilden. Daraus, dafs zwischen 310 und 350° die Zers. nur langsam zunimmt, folgt, dafs dazwischen eine Temperatur liegen mufs, bei der die Bildungswärme 0 ist. Aus Verss., in denen nicht der Eintritt des Gleichgewichts abgewartet, sondern die *Reaktionsgeschwindigkeit* gemessen wurde, ergaben sich für dieselbe bei bestimmter Temperatur ziemlich übereinstimmende Resultate. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit aus der Erhitzungsdauer und dem Grade der Zers. erfolgte nach der von VAN'T HOFF angegebenen Gleichung. Die Geschwindigkeitskonstante der Zers. von Jodwasserstoff variiert für die Temperatur des Schwefeldampfes zwischen 0,00455 und 0,00580, des Quecksilberdampfes zwischen 0,0000637 und 0,0000818 und des Diphenylamindampfes zwischen 0,00000296 und 0,00000347. Die Schwankungen der einzelnen Werte zeigen keine Abhängigkeit von der Versuchsdauer, sondern sind unregelmäfsig verteilt und erklären sich durch Schwankungen des Barometerdruckes. In der Zers. des Jodwasserstoffs ist also das erste Beispiel einer regelrecht verlaufenden Gasreaktion gegeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1146—59. 15/5. Heidelberg. 4/5.) BODLÄNDER.

C. Paal, *Zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure.* (Vgl. WISLICENUS **93**. I. 880.) Silbernitrit und Hydroxylaminchlorhydrat setzen sich in der Kälte zu Chlorsilber u. Hydroxylaminnitrit um, dessen Lsg. mit $AgNO_3$ einen Nd. von Silberhyponitrit, $Ag_2N_2O_2$, giebt. Die Ausbeute ist gering. Mehr erhält man, wenn überschüssiges Silbernitrit verwendet und dann mit $AgNO_3$ und stark verd. NH_3 gefällt wird. Dieser Nd. scheint aber ein Doppelsalz, $Ag_2N_2O_2.2AgNO_3$, zu sein. Aus Benzylhydroxylamin, $NH_2.O.CH_2.C_6H_5$, und salpetriger Säure konnte bis jetzt nur Benzylalkohol erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1026—28. 15/5. [24/4.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Stavenhagen, *Über die Verbindungen von Asentrioxyd mit Schwefeltrioxyd.* In den Fugen eines Kiesofenmauerwerks auf der „Hermania" in Schönebeck a. d. Elbe fanden sich ziemlich grofse, durchsichtige Krystalle; gleiche Krystalle, nur durch Kiesstaub verunreinigt, fanden sich in den Flugstaubkammern und in den Kanälen zwischen Kiesofen und Glover. Die scheinbar rhombischen Krystalle wurden an der Luft schnell undurchsichtig u. hohl u. hinterliefsen unter Abgabe von SO_3 schliefslich As_2O_3-Pseudomorphosen zurück. ULRICH, F. REICH und KOSMANN haben über ähnliche Vorkommen berichtet. Die unzers. Krystalle zeigten folgende Zus.:

				für $As_2O_3(SO_3)_3$ berechnet
As_2O_3	45,87	45,09	45,22	45,205
SO_3	54,93	54,78	54,96	54,795.

As_2O_3 verhält sich SO_3 gegenüber als Base, und der Verb. kommt wohl daher der Name *Arsensulfat* und die Formel $As_2(SO_4)_3$ zu. REICH fand bei den Krystallen der Kommunionhütte die Zus. $As_2O_3.SO_3$, welche Verb. Vf. durch Erwärmen von As_2O_3 mit konz H_2SO_4 und Eindampfen zur Sirupsdicke erhielt. Die von SCHULZ-SELLAC beschriebenen Krystalle (Nadeln) $As_2O_3(SO_3)_2 + SO_3$ erhielt Vf. nicht frei von anhaftender H_2SO_4. — Das Arsensulfat Vfs. erhielt übrigens schon R. WEBER durch Erwärmen von SO_3 mit As_2O_3 auf 100°. (Z. angew. Ch. 1893. 283—84. Charlottenburg. Berlin. Anorg. Lab. d. k. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Alexander Scott, *Über die volumetrische Zusammensetzung des Wassers.* In den früheren Verss. (**87**. 1483) hatte der Vf. für das Volumverhältnis, in dem sich Wasserstoff und Sauerstoff verbinden, einen Wert erhalten, der etwas kleiner war als 2, was wegen der gröfseren Zusammendrückbarkeit des Sauerstoffs nicht richtig zu sein schien. Inzwischen hat der Vf. als Fehlerquelle in den früheren Versuchen ermittelt, dafs Vaseline als Schmiermittel für die Hähne angewendet worden war. Bei den neueren Verss. diente Phosphorsäureanhydrid als Schmiermittel, und dadurch wurde das Auftreten von Kohlenstoffverbb. unter den Verunreinigungen der Gase verhindert. Als Quelle des Wasserstoffs diente die Elektrolyse verd. H_2SO_4 oder HCl, die Einw. von Wasserdampf auf Natrium oder der Palladiumwasserstoff; Sauerstoff wurde dargestellt aus Kaliumchlorat, Quecksilberoxyd oder Silberoxyd. Das aus Kaliumchlorat erhaltene Gas gab wegen der Beimengung von Spuren Chlor zu niedrige Resultate; der reinste Sauerstoff wurde aus Silberoxyd, der reinste Wasserstoff aus Palladiumwasserstoff gewonnen. Die Anordnung der Apparate war ähnlich wie in den ersten Verss., in den einzelnen Verss. variierte aber nur der Druck, unter dem die Gase gemessen wurden, das Volum war konstant. Nach der Explosion wurde der unverbundene Rest der Gase gemessen und auf CO_2 durch Kalilauge, auf Sauerstoff durch Pyrogallol untersucht. In einzelnen Verss. wurde ein Überschufs von Wasserstoff, in anderen ein Überschufs von Sauerstoff angewandt. — Als Mittel von 53 Verss., in denen Silberoxyd zur Entwicklung des Sauerstoffs, Natrium u. Wasserdampf mit oder ohne Absorption in Palladium als Quelle für den Sauerstoff dienten, ergab sich das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff = 2,002435 ± 0,00006, wenn die zum Schlufs gefundenen Verunreinigungen aus beiden Gasen stammten, und 2,002431 ± 0,00006, wenn sie nur von dem Wasserstoff herrührten. Bei Ausschlufs von 6 Verss. erhält man 2,002466 ± 0,00003 und daraus, bei Kombination mit den von Lord RAYLEIGH erhaltenen Werten der Dichten der Gase, als Atomgewicht des Sauerstoffs 15,862, während DITTMAR und HENDERSON 15,866, COOKE u. RICHARD 15,869 und LEDUC 15,876 erhalten haben. MORLEY, der für das Volumverhältnis den Wert 2,00023 erhielt, hat einen zu komplizierten Apparat angewandt. (Royal Society; Chem. News **67** 243—44. 26/5.) BODLÄNDER.

Léon Crismer, *Zur Herstellung absolut reinen Wasserstoffsuperoxyds.* Vf. empfiehlt, BaO_2 in einem geringen Überschufs von verd. HCl zu lösen, die Lsg. wiederholt mit Ä. und diesen jedesmal mit W. auszuschütteln. Die erhaltene Lsg. ist vollständig frei von Salzen und verdampft ohne Rückstand. Aus 60 g BaO_2 (85—90%). 125 ccm HCl, D. 1,12, 125 ccm W., erhält man bei viermaligem Ausschütteln mit 300 ccm Ä. 500 ccm reine H_2O_2-Lsg. von 0,544%. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **6**. 24; Pharm. Centr.-H. **34**. 262.) MUHLERT.

Karl Seubert und **M. Elten**, *Zur Kenntnis der basischen Metallsulfite.* Die von SEUBERT (**91**. II. 275) nachgewiesene Analogie der Zus. des basischen *Zinksulfits*, $2ZnSO_3.3Zn(OH)_2$, mit dem basischen Zinkcarbonat, $2ZnCO_3.3Zn(OH)_2$, liefs es wünschenswert erscheinen, auch die anderen Metallsulfite zu untersuchen und mit den Carbonaten zu vergleichen. Die Darst. der Sulfite erfolgte durch Eingiefsen einer Lsg. von Natriumsulfit in eine Lsg. einer äquivalenten Menge eines normalen Salzes

des Metalles, meistens des Sulfates. Die Ndd. wurden meist mit W. ausgewaschen und teils nach Trocknung im Vakuum, teils noch feucht analysiert. In der folgenden Zusammenstellung sind die mit 1 Äquivalent SO_3, resp. CO_3 vereinigten Äquivalente der Metalle in den untersuchten, resp. zum Vergleich angeführten Salzen angegeben:

	Äquivalente Metall auf 1 Äquivalent SO_3	Äquivalente Metall auf 1 Äquivalent CO_3		Äquivalente Metall auf 1 Äquivalent SO_3	Äquivalente Metall auf 1 Äquivalent CO_3
Ag	1	1	Mn	1 1,4	1,2
Cu	1	1	Cu	1,75	2
Sr	1	1	Be	5,5	6
Ba	1	1	Al	4	6 2,5
Cd	1	1			
Hg^{II}	1	4		1,9	
Tl^{I}	1	1		1,95	
		1,17		2,1	
Pb	1	1,2	Bi	2,7	3
		1,33		2,85	
Fe^{II}	1	1			
	1	1,25		1,9	1,5
Mg	1,18	1,33	Cr	3	3
Sn^{II}	1,06	19			6
	1			4,5	
UO_2	1,6	2,67	Fe^{III}	4	2
	1			1,1	2,5
Zn	1,14	2,5	Co	1,2	3
	2,6				4
			Ni	1,5	2,5

Die beim Zink beobachtete Übereinstimmung zwischen dem basischen Sulfit und Carbonat findet sich ähnlich nur beim Magnesium, Mangan, Kupfer, Wismut und Beryllium wieder. Im allgemeinen sind die Carbonate stärker basisch als die unter entsprechenden Verhältnissen gebildeten basischen Sulfite. (Z. anorg. Ch. **4**. 44—95. Tübingen. 3/4.) BODLÄNDER.

Spencer U. Pickering, *Die Hydrate der Hydroxyde von Natrium, Kalium und Lithium.* Vom *Natriumhydroxyd* wurden folgende Hydrate krystallisiert erhalten:

Formel	$NaOH.H_2O$	$NaOH.2H_2O$	$NaOH.3{,}11H_2O$	$NaOH.3{,}5H_2O$
F.	64,3	12,5	2,73	15,55°
Formel	$NaOH.4H_2O(\alpha)$	$NaOH.4H_2O(\beta)$	$NaOH.5H_2O$	$NaOH.7H_2O$
F.	7,57	—1,70	—12,22	—23,51°.

Innerhalb derselben Konzentrationsgrenzen sind also beim Ätznatron mehr Hydrate isoliert, als bei der H_2SO_4 aus den Krümmungswechseln der Kurven berechnet werden, u. deshalb darf an der grofsen Anzahl der für H_2SO_4 angegebenen Hydrate nicht Anstofs genommen werden. Die Löslichkeitskurven aller Hydrate wurden bestimmt; dieselben liegen oft für mehrere Hydrate über einander, in einem Falle für 4 Hydrate. Man mufs daraus schliefsen, dafs auch mehrere Hydrate neben einander in der Lsg. vorhanden sein hönnen. Für die Existenz ähnlicher Hydrate wie der komplexen mit 3,11 und 3,5 Mol. W. hat der Vf. auch bei der H_2SO_4 Andeutungen erhalten. Von den 8 Hydraten war bisher nur das mit $3^1/_2$ Mol. bekannt. — Von *Ätzkali* wurden zwei neue Hydrate $KOH.H_2O$, F. 143°, und $KOH.4H_2O$, F. —32,7°, isoliert; F. des bekannten Hydrats $KOH.2H_2O$ ist 35,5°. Vom *Ätzlithium* wurde nur das bekannte Monohydrat isoliert. (London Chem. Soc. [4/5.*]; Chem. News. **67**. 249. 26/5.; J. Chem. Soc. London. **63**. 890—909.) BODLÄNDER.

J. Maumené, *Neues Kaliumhydrat.* Durch Stehenlassen des „normalen Hydrats" $(K_2O)_2(H_2O)_{47}$ über H_2SO_4 vom D. 2,52 bis zum konstanten Gewicht verlor dasselbe so viel W., dafs der Rückstand 5 Gewichtsteile K_2O und 3 Gewichtsteile H_2O enthielt. Diesen Rückstand scheint der Vf. als neues Hydrat zu betrachten. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 292—93. [28/4.*].) BODLÄNDER.

W. Muthmann, *Über die Reindarstellung von Rubidiumsalzen.* Käufliche Rubidiumsalze enthalten stets noch Cäsium und Kalium. Letzteres kann zu mehreren Prozenten vorkommen, ohne spektralanalytisch auffindbar zu sein, wenn der Apparat nicht aufserordentlich starkes Brechungsvermögen hat. Käufliches RbCl (30 g) l. man in 250 ccm ganz konz. HCl und setzt $2^1/_2$ g $SbCl_3$ in konz. HCl gel. zu; es fällt nach einigem Stehen ein Nd. von Blättchen aus $RbSbCl_4$ und $CsSbCl_4$, der durch Asbest abfiltriert wird. Im verdampften Filtrat wird Sb durch H_2S entfernt, der Trockenrückstand vom Filtrat davon in konz. HCl gel. und mit salzsaurer $SnCl_4$-Lsg. versetzt. Es fällt Rb_2SnCl_6, während K_2SnCl_6 gelöst bleibt. Nach dem Absitzen wird durch Dekantieren mit konz. HCl ausgewaschen und nach dem Absaugen und Aufnehmen mit W. durch H_2S zersetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1019—20. 15/5. [20/4.] München. Lab. d. Mineral. Inst.) WAGNER.

V. H. Veley, *Die Indifferenz des gebrannten Kalkes.* In Verss. in gröfserem Mafsstabe wurde die Rk. von gebranntem Kalk mit Kohlendioxyd bei verschiedenem Wassergehalt u. verschiedener Temperatur untersucht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Rk. unvollkommen, nicht nur bei einem Wassergehalt des Kalkes von 11%, sondern auch bei Anwendung des Hydrats. Die Ggw. von 10% freiem W. neben dem Hydratwasser vermehrt die Absorptionskraft des Kalkes um das Vierfache. Trockene CO_2 verbindet sich bei 300° nur wenig mit Kalk, bei 350° stärker, bei 420° fast vollständig. Mit *Schwefeldioxyd* beginnt sich Kalk bei 300° zu verbinden; vollständiger ist die Verb. bei 352°, bei höherer Temperatur zers. sich das Calciumsulfit in Sulfat und Sulfid, welch' letzteres mit SO_2 Schwefel bildet. *Nitrose Dämpfe* werden bei gewöhnlicher Temperatur von gebranntem Kalk nicht absorbiert. (London. Chem. Soc. [20/4.*]; Chem. News. **67**. 238. 19/5.; J. Chem. Soc. London **63**. 821—33.) BODL.

Th. William Richards, *Neubestimmung des Atomgewichtes des Bariums. I. Analyse von Bariumbromid.* Die sehr mangelhafte Übereinstimmung der bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Bariums bewog Vf., eine solche von neuem in Angriff zu nehmen. Bezüglich der Methode des Wägens verfuhr Vf. wie früher (**92**. I. 663. 881) bei seiner Unters. über Kupfer. — Auf Ca und Sr prüfte Vf. in der Weise, dafs er die Lsg. der Chloride auf ein kleines Vol. eindampfte, den gröfsten Teil des $BaCl_2$ mit A. fällte, dies Verf. mit der Mutterlauge event. wiederholte und die Endmutterlaugen spektroskopisch untersuchte. Er versicherte sich, dafs auf diesem Wege noch etwa $^7/_{100\,000}$ mg Ca u. Sr nachgewiesen werden können. Als geeignetstes Material zur Atomgewichtsbestimmung erkannte Vf. das Bariumbromid. Dasselbe krystallisiert mit 2 Mol. H_2O und ist etwas hygroskopisch, bei gew. Wetter aber nicht zerfliefslich. Durch schwaches Glühen wird sämtliches W. ausgetrieben und gleichzeitig etwas $BaBr_2$ unter Bildung von Hydroxyd zersetzt, dessen Menge mit Normal-HBr bestimmt und demgemäfs das Gew. des geglühten $BaBr_2$ korrigiert wurde. Das D^{24}_4. des krystallisierten Salzes ist 3,852, des wasserfreien Salzes 4,79. 100 Tle. W. l. ca. 100 Tle. wasserfreies Salz, die gesättigte Lsg. in 87%igem A. enthält ca. 6%. Es wurde das zu benutzende Brombarium auf fünf verschiedene Weisen dargestellt. 1. Nitrat wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt, in W.-Lsg. mit NH_3 übersättigt und CO_2 eingeleitet. Das gut ausgewaschene Carbonat dann in reinster HBr gelöst, zur Krystallisation eingedampft, die Kryst. geglüht u. aus W. umkryst. 2. Es wurde $Ba(BrO_3)_2$ durch Umkrystallisieren gereinigt und durch Glühen in $BaBr_2$ übergeführt. 3. Nitrat mit KOH gefällt, das

Hydrat durch L. in W. und Fällen mit A. gereinigt und in Lsg. mit Br gesättigt. 4. Barythydrat direkt in Bromid übergeführt und dies durch L., Eindampfen und Fällen mit A. gereinigt. 5. $BaCl_2$ wurde mit Dichromat gefällt, das gereinigte Bariumchromat in Nitrat übergeführt, das mehrfach umkrystallisierte Nitrat geglüht, in W. gelöst, filtriert und mit HBr neutralisiert. — Die übrigen zur Analyse verwandten Materialien, wie Silber, Salpeter- und Schwefels., Na_2CO_3 etc., wurden nach der vom Vf. früher (l. c.) angegebenen Methode gereinigt.

Die Atomgewichtsbestimmung geschah durch Ermittelung des Verhältnisses von $BaBr_2$ zu Ag und AgBr. Das krystallisierte $BaBr_2$ wurde in oben beschriebener Weise entwässert, die Korrektion für gebildeten Ätzbaryt angebracht, dann in W. gelöst und die etwa entsprechende Menge Silber, gelöst in HNO_3, zugefügt, gut geschüttelt, absitzen lassen und der Überschuſs an Brom oder Silber durch Titration bestimmt. Das Bromsilber wurde dann im GOOCH'schen Tiegel gesammelt und gewogen. Aus den sehr gut übereinstimmenden Resultaten berechnet sich das *Atomgewicht des Bariums:*

1. Aus dem Verhältnis von Ag zu $BaBr_2$ zu **137,426**,
2. „ „ „ „ AgBr „ $BaBr_2$ „ **137,431**.

(Z. anorg. Ch. **3**. 441—71. 24/12. 92. Cambridge.) MUHLERT.

Karl Hofmann und **Gerhard Krüss**, *Über die Holminerde.* Vf. gelangte bei Unters. der Holminerde, d. h. der stärker basischen, mehr oder weniger gelb gefärbten Anteile der Erbinerde, zu demselben Resultat wie bei der Erbinerde (**93**. I. 925). Auch die möglichst gereinigte Holminerde lieſs sich wieder in Anteile mit $R^{III} = 160—168$ zerlegen, welche die verschiedenen Holmiumlinien mehr oder weniger stark, die Er-Linien dagegen nur sehr schwach zeigen. Auch die Holmiumerde ist also noch zusammengesetzt und dürfte aus zwei oder drei verschiedenen Erden bestehen. (Z. anorg. Ch. **3**. 407—14. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss. München.) MUHLERT.

O. Pettersson, *Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle.* Zur Trennung der seltenen Erden soll versucht werden, die Metallchloride fraktioniert zu destillieren. Um die Chloride darzustellen, wurden die Oxyde in einer Kohlenröhre durch Glühen in einem Strom von trockenem HCl-Gas zerlegt. Die aus Kohlenstäben, wie sie für Bogenlichtlampen verwendet werden, ausgebohrte Röhre bestand aus zwei Teilen, in deren vorderen die Oxyde eingeführt werden, während der hintere die sublimierenden Chloride aufnimmt. Sie wurde in einer Porzellanröhre eingeführt und diese 6—8 Stunden im SCHLÖSING'schen Gebläseofen auf Weiſsglut erhitzt. Das den Ofen passierende Gas wurde über W. aufgefangen u. der nicht absorbierte Rest untersucht; er besteht aus etwa gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff, entsprechend der Gleichung:

$$R_2O_3 + 6HCl + 3C = 2RCl_3 + 3CO + 3H_2.$$

Chlorwasserstoff allein reduziert die angewandten Oxyde nicht, da bei Erhitzung der in einem Platincylinder befindlichen Oxyde im HCl-Strome kein Chlorid gebildet wurde. Es wurden nach dieser Methode die Chloride von Yttrium, Holmium, Cer und von einem aus Xenotim dargestellten gemischten Chlorid dargestellt. Dieselben haben neutrale Zus., wie aus der Bestimmung des Chlors und des Oxyds und aus dem Atomgewicht des Metalls, resp. des Metallgemisches hervorging. Im hinteren Teil der Kohlenröhre blieben geringe Mengen Oxyde von Metallen höherem Atomgewichts zurück. (Z. anorg. Ch. **4**. 1—10. Stockholm. Lab. d. Hochsch. 19/3.) BODL.

Karl Hofmann und **Gerhard Krüss**, *Über die Terbinerde.* Als Terbinerde wurde von verschiedenen Forschern ein bei der Verarbeitung gemischter Yttererden als Zwischenprod. zwischen Erbin-, resp. Holminerde und der Yttererde erhaltenes stark gelb gefärbtes Prod. bezeichnet. Dem Vf. gelang es, bei Verarbeitung von

Material, welches NILSON für seine Unterss. über das Holmium gedient hatte, eine Erde zu erhalten, die weder durch Krystallisation des Kaliumdoppelsulfats, noch durch Fällung mit Ameisensäure mehr zerlegt wurde. Das Atomgewicht des als dreiwertig betrachteten Elementes würde 158,4 betragen. Diese Erde stimmt mit der von DELAFONTAINE, MARIGNAC und LECOQ bearbeiteten überein und wurde von diesen als einheitlich angesehen, weil sie sich weder durch Kaliumsulfat, noch durch Ameisensäure weiter zerlegen liefs. Die Erde läfst sich aber durch Anilinfällung zerlegen, und es wurden daraus zwei Fraktionen mit den Atomgewichten 148,9 und 162,2 erhalten. Auch die Fraktionen 148,9 und 162,2 konnten noch weiter zerlegt werden. Demnach ist Terbium kein einheitliches Element. (Z. anorg. Ch. **4**. 27—43. München. Lab. d. kgl. Akad. 13/4.) BODLÄNDER.

G. Rousseau und **H. Allaire**, *Eisenchloroborat*. Vff. liefsen Dämpfe von Ferrochlorid auf borsauren Kalk einwirken. Zu diesem Zweck zieht man eine weite Glasröhre an dem einen Ende aus, das man dann mit einem CO_2-Apparat verbindet. Durch das andere Ende füllt man zunächst wasserfreies Eisenchlorid ein, das mit einem Asbestpfropfen festgehalten wird. Dann folgt ein Gemisch von einigen Grammen borsaurem Kalk mit einem grofsen Überschufs von Eisenfeilspänen oder Klavierdraht. Nachdem der Apparat mit CO_2 gefüllt ist, erhitzt man zunächst dieses Gemisch zur Rotglut, dann die Kolumne Eisenchlorid bis auf 330°, die dann destilliert. Durch die Berührung mit dem Eisen wird das Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert, das nun auf das Borat reagiert. Nach einstündigem Erhitzen ist die Umwandlung vollständig, man l. den Inhalt der Röhre in W. auf, wobei das Eisenchloroborat von der Formel $6FeO.8B_2O_3.FeCl_2$ zurückbleibt und durch Auswaschen mit W. gereinigt werden kann. Zuweilen ersetzt eine kleine Menge Kalk die äquivalente Menge Eisenoxydul. Das Chloroborat krystallisiert in durchsichtigen Würfeln, die auf das polarisierte Licht wirken, zum Beweis, dafs die Krystalle, wie die des Boracits, nur pseudoregulär sind. Läfst man über rotglühenden borsauren Kalk die Chloride von Zink und Kadmium hinweggehen, so erhält man Krystalle neuer pseudoregulärer Boracite. (C. r. **116**. 1195—97. [23/5.*].) SACHSSE.

W. Muthmann, *Eine bequeme Methode zur Darstellung von Bariumpermanganat*. Vf. empfiehlt, 100 g $KMnO_4$ mit 140 g $Ba(NO_3)_2$ in $1^1/_2$ l sd. W. zu lösen u. $Ba(OH)_2$ in Anteilen von 20 g so lange unter zeitweiligem Erwärmen einzutragen bis die Fl. farblos geworden ist. Das abgeschiedene, mit wenig MnO_2 u. $BaCO_3$ verunreinigte $Ba(MnO_4)_2$ wird fünfmal mit je 5 l sd. W. dekantiert, abgesogen, noch zehnmal mit sd. W. gewaschen, mit 1 l W. aufgeschwemmt und CO_2 nebst überhitztem Wasserdampf eingeleitet. Nach 10 Stunden wird filtriert und die Lsg., die 65—80 g $Ba(MnO_4)_2$ enthält, kann unmittelbar zur Umsetzung mit Sulfaten benutzt werden. So wurden erhalten $CaMnO_4$, wenig l. in k. W., $RbMnO_4$ u. NH_4MnO_4, das, völlig trocken, sehr explosiv ist. Es explodiert dann schon beim Reiben. Dem Ref. scheint die Darst. des $Ba(MnO_4)_2$ aus $AgMnO_4$, bezw. überhaupt die Darst. der Permanganate aus Chlormetallen und $AgMnO_4$ einfacher, die vom Vf. bemängelten grofsen Flüssigkeitsmengen umgeht man, wenn man das $AgMnO_4$ nicht in Lsg., sondern fest anwendet und mit der Lsg. des Chlorides zweimal 24 Stunden, allenfalls unter zeitweiligem Umschütteln, stehen läfst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1016—18. 15/5. [20/4.] München. Lab. d. Mineral. Inst.) WAGNER.

G. Rousseau, *Die Basicität und Funktionen der manganigen Säure*. In seinen Verbb. mit Baryt und Strontian zeigt das Mangansuperoxyd die Eigenschaften einer zweibasischen Säure, da es die Verbb. $BaO.MnO_2$ u. $SrO.MnO_2$ bildet. Die Existenz von $Mn_2O_4 = 2MnO.MnO_2$ scheint dagegen anzudeuten, dafs unter gewissen Umständen die manganige Säure noch eine gröfsere Sättigungskapazität hat und vierbasisch ist. Vf. ist seinerseits zu einer ähnlichen Auffassung gelangt. Erhitzt man

nämlich bei steigender Temperatur ein Gemisch von Chlorcalcium, Chlormangan u. Ätzkalk, so erhält man nach und nach ein Trimanganit, $CaO.3MnO_2$, bei 600°, ein Dimanganit bei 800—1000° u. endlich bei Rotglut die Verb. $2CaO.MnO_2$. Die Verb. $CaO.MnO_2$ fehlt in dieser Reihe, und diese Anomalie liefs den Vf. vermuten, dafs die manganige Säure, analog der Phosphorsäure oder Salicylsäure, eine komplexe Funktion hat. Während die beiden ersten Basicitäten in schwach alkal. Mitteln auftreten und MnO_2 als schwache Säure charakterisieren, werden die letzten beiden erst in sehr basischen Schmelzmitteln offenbar und entsprechen einer Alkoholfunktion. Neuerdings angestellte Verss. unterstützen diese Ansicht. Die beiden Mol. Kalk, die sich mit MnO_2 verbinden können, sind nicht in gleicher Weise gebunden. Das erste Mol. entspricht den beiden Säurefunktionen, durch deren Sättigung die beständigen Salze vom Typus $CaO.MnO_2$ entstehen. Das zweite Mol. CaO, das sich mit MnO_2 nur in stark alkal. Mitteln verbindet, entspricht dagegen zwei Alkoholfunktionen. Das Mangandioxyd mufs also unter die Säurealkohole gestellt werden, es ist eine zweibasische Säure mit komplexer Funktion. Die Verb. $2CaO.MnO_2$ ist ein Derivat des unbekannten Hydrats $Mn(OH)_4$. (C. r. **116**. 1060—62. [8/5.*].) SACHSSE.

Alfred Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.* Ausgehend von der Betrachtung der Eigenschaften und Isomerieverhältnisse der Metallammoniaksalze und ihrer Beziehungen zu den Hydraten der Metallsalze u. gewissen Doppelsalzen gelangt Vf. zu einer neuen Hypothese über die Konstitution und die räumliche Lagerung der Atome dieser u. überhaupt der anorganischen Verbindungen. Wir folgen dem Vf. in seinen Ausführungen. Er teilt die sämtlichen hier besprochenen Metallammoniaksalze in zwei Klassen: A. Diejenigen mit 6 NH_3-Mol. auf 1 Metallatom und die sich davon durch Ersatz des NH_3 durch andere Moleküle ableitenden Verbb. B. Diejenigen mit 4 NH_3 auf 1 Mol. nebst den davon ebenso abgeleiteten Verbindungen.

A. Von der ersten Klasse giebt es drei verschiedene Formen NH_3-reichster Verbb. (wo X irgend ein Säureradikal bedeutet):

$$M^{IV}(NH_3)_6X_4;\quad M^{III}(NH_3)_6X_3;\quad M^{II}(NH_3)_6X_2.$$

Diese Verbb. verhalten sich wie Salze starker Basen, und die X-Atome oder -Radikale verhalten sich als Ionen u. werden, wenn es Cl-Atome sind, durch $AgNO_3$ gefällt oder durch konz. H_2SO_4 als HCl ausgetrieben. Tritt nun aus diesen Verbb. ein NH_3 aus, so erleidet gleichzeitig ein X Funktionswechsel, es verhält sich nicht mehr als Ion u. substituiert gewissermafsen das NH_3. Von einer Verb. $M(NH_3)_6X_3$ leitet sich so $\left(M<_{X}^{(NH_3)_5}\right)X_2$ ab, wo nur noch 2 X als Ionen fungieren. Beispielsweise haben wir bei dem Kobalt folgende Reihe:

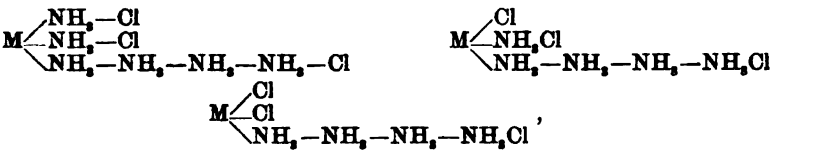
$Co(NH_3)_6X_3$;	$\left(Co<_{NO_2}^{(NH_3)_5}\right)X_2$;	$\left(Co<_{(NO_2)_2}^{(NH_3)_4}\right)X$.
Luteosalze	Xanthosalze	Croceosalze

Durch weitere Substitution von NH_3 durch NO_2 kommen wir zu einer Verb., in welcher kein X mehr als Ion fungiert, und weiter zu Verbb., welche nicht mehr positiven, sondern negativen Charakter besitzen und 1—3 positive Atome zu binden vermögen:

$\left(Co<_{(NO_2)_3}^{(NH_3)_3}\right)$;	$\left(Co<_{(NO_2)_4}^{(NH_3)_2}\right)K$;	$\left(Co<_{(NO_2)_5}^{(NH_3)}\right)K_2$;	$Co(NO_2)_6K_3$.
Hexaminkobaltnitrit	Tetramin-kobaltnitrit	(unbekannt)	Kobaltkalium-nitrit

Die Theorie JÖRGENSEN's über das Vorhandensein von (NH_3)-Ketten in den Metallammoniaksalzen kann alle diese Thatsachen nicht erklären. Nach ihm ist der

Funktionswechsel der Säurereste dadurch bedingt, daſs dieselben einmal mit NH_3 und, wo sie nicht mehr als Ionen fungieren, direkt an M gebunden sind. Nun reicht die Theorie noch aus zur Erklärung des Überganges der Luteosalze in Purpureosalze in Praseosalze:



nicht mehr aber zur Erklärung der Thatsache, daſs bei weiterem Austritt von $1\,NH_3$ auch der letzte Säurerest seine Eigenschaft als Ion einbüſst, wie dies in eklatanter Weise beim Hexairidiumamminchlorid, $\left(Ir<\begin{matrix}(NH_3)_5\\Cl_3\end{matrix}\right)$, zu Tage tritt. Die Existenz von Verbb. dieser Klasse, sowie der Übergang von Verbb., die $6\,NH_3$ enthalten, zu solchen, die 6 Säurereste enthalten, führt Vf. zu dem Schluſs, daſs den Metallatomen die Eigenschaft zukommen muſs, 6 solcher Reste zu binden.

Die gleichen Verhältnisse, wie bei den $M(NH_3)_6X_3$-Verbb. wiederholen sich bei den $M(NH_3)_6X_4$- und $M(NH_3)_6X_2$-Verbb., wenn dort allerdings auch noch nicht alle Zwischenglieder bekannt sind. Wir erhalten also nach der Formulierung des Vfs. folgende 6 Reihen:

$$(MX_6)R_2;\qquad (M^{IV}(NH_3)_6)X_4;\qquad \left(M^{IV}<\begin{matrix}(NH_3)_5\\X\end{matrix}\right)X_3;\qquad \left(M^{IV}<\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}\right)X_2;$$

$$\left(M^{IV}<\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}\right)X;\qquad \left(M<\begin{matrix}(NH_3)_2\\X_4\end{matrix}\right);\qquad \left(M<\begin{matrix}NH_3\\X_5\end{matrix}\right)R;$$

$$(M^{III}(NH_3)_6)X_3;\qquad \left(M^{III}<\begin{matrix}(NH_3)_5\\X\end{matrix}\right)X_2;\qquad \left(M^{III}<\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}\right)X;\qquad \left(M^{III}<\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}\right);$$

$$\left(M<\begin{matrix}(NH_3)_2\\X_4\end{matrix}\right)R;\qquad \left(M<\begin{matrix}NH_3\\X_5\end{matrix}\right)R_2;\qquad (MX_6)R_3;$$

$$(M^{II}(NH_3)_6)X_2;\qquad \left(M^{II}<\begin{matrix}(NH_3)_5\\X\end{matrix}\right)X;\qquad \left(M<\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}\right);\qquad \left(M<\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}\right)R;$$

$$\left(M<\begin{matrix}(NH_3)_2\\X_4\end{matrix}\right)R_2;\qquad \left(M<\begin{matrix}NH_3\\X_5\end{matrix}\right)R_3;\qquad (MX_6)R_4.$$

Bekannte Beispiele aus diesen beiden zuletzt erwähnten Reihen sind eine Reihe von Platinamminsalzen, die Platinhalogendoppelsalze, Ni-, Co-, Cu-, Cd-Amminsalze, die Ferrocyanverbb. etc.

In einem Exkurse führt Vf. aus, daſs die *bisherigen Hypothesen über die Natur der Doppelsalze* $(M^{II}X_6)R_2$, $(M^{III}X_6)R_2$, $(M^{IV}R_6)X_4$ nicht in genügender Weise allen Thatsachen u. vor allem den unzweifelhaft vorhandenen Beziehungen zu den Metallammoniaksalzen gerecht werden.

Weiter beleuchtet Vf. die *Fähigkeit des Wassers, Ammoniak in den Metallammoniaksalzen zu ersetzen.* Durch Ersetzung von $1\,NH_3$ durch H_2O kommen wir zu den verschiedenen Reihen der Roseosalze, z. B. $\left(Co<\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right)X_3$-Roseokobaltsalze, durch Ersatz von $2\,NH_3$ zu den von Jörgensen (**93**. I. 340) neuerdings untersuchten Tetramminroseokobaltsalzen, als weiteres Glied der Reihe erscheint $\left(Ni<\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)SO_4$. Die folgenden Zwischenglieder sind bis jetzt nicht bekannt. Durch Ersatz sämtlicher NH_3-Mol. durch H_2O gelangt man zu den in groſser Zahl bekannten Hydraten von Metallsalzen. Aus dem Umstande, daſs die Anzahl von

$6H_2O$-Mol., auf ein Metallatom bezogen, als höchster Wassergehalt in Metallsalzen erscheint, schließt Vf., „daß die Eigenschaft der Metallsalze, $6H_2O$, resp. $6NH_3$ zu binden, dieselbe dem Metallatom innewohnende Ursache hat.“ Die Ausnahme, welche die Vitriole mit 7 Mol. H_2O bilden, beseitigt Vf. durch die Annahme, daß in demselben das siebente H_2O nicht an Metall, sondern an den Schwefelsäurerest gebunden sei. — Die *Funktion des Wassers* in diesen Verbb. ist dieselbe, wie die des NH_3. In $\left(M<\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right)X_3$ verhalten sich sämtliche Säurereste als Ionen, durch Austritt des W. erhalten wir Purpureosalze, in denen nur noch 2 X als Ionen fungieren. Ebenso gehen Tetramminroseosalze in -purpureo- und -praseosalze über:

$$\left(Co<\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)X_3 \qquad \left(Co<\begin{matrix}(NH_3)_4\\H_2O\\X\end{matrix}\right)X_2 \qquad \left(Co<\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}\right)X.$$

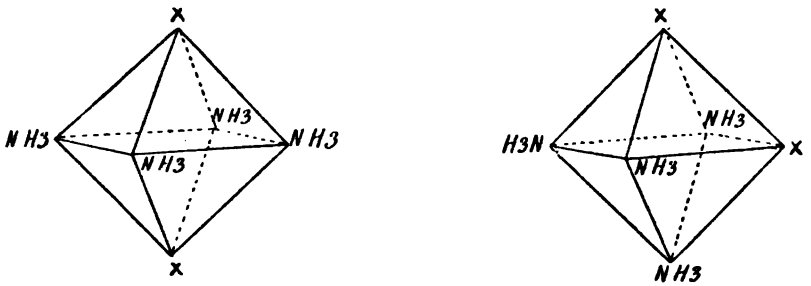
Ferner verhalten sich im violetten Chromchlorid, $Cr(H_2O)_6Cl_3$, sämtliche Cl-Atome als Ionen, im wasserhaltigen grünen Chromchlorid, dessen Formel Vf. der Theorie zu Liebe zu $\left(Cr<\begin{matrix}(H_2O)_5\\Cl\end{matrix}\right)Cl_2$, statt, wie gewöhnlich, zu $CrCl_3.4^1/_2H_2O$ annimmt, verhalten sich nur noch 2 Cl-Atome als Ionen. Ein Unterschied in der Funktion des W. von der des NH_3 in diesen Verbb. besteht darin, daß, während in den $M(NH_3)_6X_3$-Verbb. keines der 3 X durch Natronlauge oder Ammoniak entfernt wird, in den $\left(M<\begin{matrix}(NH_3)_5\\H_2O\end{matrix}\right)X_3$- und $\left(M<\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right)X_3$-Verbb. ein, resp. 2 X durch diese Reagenzien entfernt werden.

Ähnlich wie bei den Metallammoniaksalzen weist dann Vf. auch bei den *Metallsalzhydraten* einen *Übergang zu gewissen Doppelsalzen* nach und schließt, daß in allen diesen bisher besprochenen Verbb. komplexe (MA_6) anzunehmen seien, da sich nur so die gegenseitigen Beziehungen erklären ließen. (Es darf nicht verschwiegen werden, daß hierbei Vf. mit dem Wassergehalt zuweilen etwas summarisch verfährt, indem er das H_2O teils dem typischen Metallradikal, teils dem damit verbundenen positiven Radikal zuerteilt, z. B.: $\left(Mn<\begin{matrix}F_5\\H_2O\end{matrix}\right)Ni\,6\,aq.$).

Die entwickelten Beziehungen zwischen Metallammoniaksalzen, den daraus durch Ersatz von NH_3 durch H_2O sich ableitenden Verbb. und den Metallsalzhydraten führen zu einer neuen Anschauung über die Konstitution dieser letzteren und über den Zustand der Metallsalze in wss. Lsg. Wasserhaltige Metallsalze sind danach nicht Verbb. von Metallsalzen mit W., sondern Verbb. von Säureresten mit aus Metall und W. bestehenden Radikalen. Negative Radikale in direkter Bindung mit Metall sind keine Ionen, sie werden es erst in Bindung mit wasserhaltigen Metallradikalen. Hiernach ergiebt sich für den Zustand der Salze in Lsg., wo sie ja nach neuerer Anschauung in elektrolytisch dissociiertem Zustande sich befinden, daß die Bedingung hierzu die Fähigkeit des Metallatoms ist, sich mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen zu einem Radikal zu verbinden, derart, daß eine direkte Bindung zwischen Metall und Säurerest nicht mehr eintreten kann. Diese Theorie erklärt auch, daß es Metallsalze geben kann, z. B. die grüne Modifikation der Chromsalze, in welchen die negativen Radikale (weil hier direkt mit Metall verbunden) nicht mehr als Ionen fungieren und, wie in organischen Halogenverbb., nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagenzien nachgewiesen werden können. Es erklärt sich so auch z. B. die in Lsg. allmählich erfolgende Zurückverwandlung der grünen Chromsalze in violette.

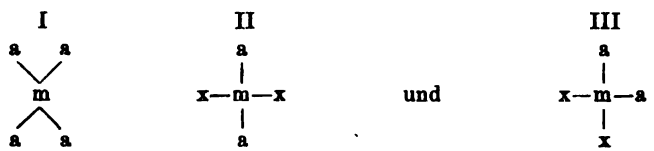
Vf. thut einen Schritt weiter u. stellt sich *die Konfiguration* des angenommenen *Radikals (MA_6)* so vor, daß das Metallatom das Zentrum eines Systems bildet, in

welchem die damit verbundenen Moleküle die 6 Ecken eines Oktaeders einnehmen. In interessanter Weise erklärt Vf. daraus die vorkommenden Isomerieerscheinungen. Es muſs nach dieser räumlichen Vorstellung das Radikal $\left(M<\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}\right)$ in zwei geometrisch isomeren Formen existieren können:



In der That existieren Praseokobaltsalze, $\left(Co<\begin{matrix}A_4\\X_2\end{matrix}\right)X$, wo jedes A_2 durch Äthylendiamin repräsentiert wird, nach JÖRGENSEN in zwei isomeren Modifikationen und ebenso die Verbb. $\left(Pt<\begin{matrix}X_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right)$ als Platinamminsalze u. als Platinsemidiamminsalze, in welchen beiden kein X als Ion fungiert, also kein anderer Grund zur Isomerie vorliegt.

Dieselben Gesetzmäſsigkeiten, wie für Verbb. des Radikals (MA_6), entwickelt Vf. dann für die *Verbindungen, welche auf 1 Mol. $4NH_3$ enthalten*, z. B. $(M(NH_3)_4)X_2$, und die sich daraus durch Ersatz von NH_3 durch X und H_2O ableitenden Verbb. und die entsprechenden Metallsalzhydrate und Doppelsalze. Wegen der Einzelheiten müssen wir hier auf das Original verweisen. Bezüglich der *räumlichen Konfiguration des (MA_4)-Radikals* kommt Vf. zu der Vorstellung, daſs dasselbe aus dem MA_6 gewissermaſsen durch Fortfall zweier axialstehender Oktaederecken entstehend, durch ein plane Form (I) dargestellt werde. Auch hier müssen die Verbb. der Reihe $\left(M<\begin{matrix}X_2\\A_2\end{matrix}\right)$ in zwei isomeren Formen (II u. III) existieren:



In der That finden wir diese Isomerie vertreten durch die Platosamminverbb. u. die Platosemidiamminverbb., in welchen auch keines der X-Atome als Ion fungiert. Mit dieser Anschauung steht ferner in Übereinstimmung, daſs sich durch Anlagerung von Pyridin an Platosamminchlorid dieselbe Verb. bildet, wie durch Anlagerung von NH_3 an Platopyridinchlorid, und daſs in analoger Weise unter sich gleiche aber hiervon verschiedene Verbb. in der Platosemidiamminreihe sich bilden. Diese Thatsachen konnten durch die Theorie JÖRGENSEN's bisher nicht in ungezwungener Weise erklärt werden.

Schlieſslich geht Vf. zu Betrachtungen über *die Ursache der eigentümlichen Konstitution der anorganischen Verbindungen über*. Die Betrachtung der behandelten Verbb. ergiebt, daſs die Valenz des Radikals (MA_6) gleich ist der Differenzen der Valenzen des M und der 6 A.

$(Co(NH_3)_6)$: 3—0 = 3 : $(Co(NH_3)_6)X_3$;
$\left(Co<^{(NH_3)_3}_{(NO_2)_3}\right)$: 3—3 = 0 : $\left(Co<^{(NH_3)}_{(NO_2)_3}\right)$;
$\left(Co<^{(NH_3)_2}_{(NO_2)_4}\right)$: 4—3 = 1 : $\left(Co<^{(NH_3)_2}_{(NO_2)_4}\right)K$;
$(FeCy_6)$: 6—2 = 4 : $(FeCy_6)K_4$;
$(PtCl_6)$: 6—4 = 2 : $(PtCl_6)K_2$.

Nach dieser Regel erklärt sich der Unterschied zwischen der Wirkung der Anlagerung von NH_3, H_2O und der von einwertigen Radikalen. Indem Vf. sich die A_6 des Radikals MA_6 als in einer ersten Sphäre die damit verbundenen Atome oder Radikale in einer zweiten Sphäre um das M gelagert denkt, definiert er die Wirkungsweise der ersteren so: „Diesen Molekülen kommt die Eigenschaft zu, die Wirkungsstellen der Affinitätskraft des Metallatoms aus der ersten Sphäre, in der sie im allgemeinen zur Thätigkeit gelangt, in eine vom Metallatom weiter entfernte Sphäre zu verlegen.“ — Er nimmt dann an, daſs in wss. Lsg. der Metallsalze je nach Verdünnung noch mehr W. sich zwischen Metall und Säurerest einschiebt, wodurch die Dissociation bedingt wird. „Die Lsgg. der Metallsalze sind unbestimmte Verbb. positiver und negativer Radikale, zwischen denen das W. als Kraftüberträger wirkt.“ Die Maximalzahl von Gruppen, welche mit dem M direkt zu den komplexen Radikalen verbunden werden können, nennt Vf. *Koordinationszahl.* Bei vielen Metallen ist sie 6, beim Kohlenstoff identisch mit der Valenzzahl, nämlich 4, bei Stickstoff u. Bor 4, z. B. in den Verbb. $(BF_4)B$ und der groſsen Zahl der Ammoniumsalze. Im Gegensatz zur Koordinationszahl definiert Vf. Valenzzahl als „Maximalzahl einwertiger Atome, welche ohne Mitwirkung anderer Elementaratome direkt mit dem betreffenden Atom verbunden werden können.“ Gruppen, welche noch Koordinationsstellen frei haben, können sich unter einander verbinden, wie z. B. $(CH_3)_3B$ und NH_3 zu der sehr beständigen Verb. $(CH_3)_3B—NH_3$, $PtCl_4$ und $Sn(C_2H_5)_3J$ je mit 2 Mol. NH_3 u. andere mehr. Diese Auffassung würde die Annahme der wechselnden Valenz des N, B etc. unnötig machen, der Übergang des zweiwertigen Eisens in dreiwertiges u. andere ähnliche Fälle würden noch zu erklären sein. (Z. anorg. Ch. **3**. 267—330. Dez. 1892. Lab. Hantzsch. Zürich.) Muhlert.

Clemens Winkler, *Über die vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und die Atomgewichte dieser Metalle.* Die alkal. Rk. auch des elektrolytisch abgeschiedenen Nickels, die Vf. früher festgestellt hat, rührt nur von einer Beimengung von Alkalien oder alkal. Erden her, die aus dem Glase der Gefäſse in das Metall gelangen. Als Nickel auf einer Platinschale elektrolytisch abgeschieden und darin mit reinstem W. lange Zeit gekocht wurde, zeigte das Wasser nicht die geringste alkal. Rk. Durch Verunreinigungen infolge der Aufnahme l. Bestandteile aus Glasgefäſsen sind auch die Unregelmäſsigkeiten zu erklären, die Krüss und Schmidt (**92**. II. 893) und Remmler (**92**. II. 892) bei ihren Atomgewichtsbestimmungen von Nickel und Kobalt beobachtet haben. Den einfachsten Weg, die Ggw. fremder neuer Metalle im Nickel und Kobalt nachzuweisen, nämlich die Darst. gröſserer Mengen des von Krüss und Schmidt angeblich erhaltenen weiſsen Oxyds und Überführung desselben in Metall und in Verbb. desselben, haben diese Autoren nicht eingeschlagen, und ihre indirekte Beweisführung ist nicht einwandsfrei. Man muſs deshalb Nickel und Kobalt für einfache Stoffe und Elemente im heute gültigen Sinne ansehen.

Für die Atomgewichtsbestimmung beider Metalle bediente sich der Vf. der elektrolytischen Abscheidung derselben aus einer ammoniakalischen, mit Ammonsulfat versetzten Lsg. unter thunlichstem Ausschluſs von Glas oder Porzellangefäſsen. Die Umsetzung gewogener Mengen der elektrolytisch abgeschiedenen Metalle mit Lsgg.

von Silbersulfat ist bei Nickel nicht vollständig, weil das Silber Teile des Nickels umhüllt. Besser gelingt sie beim Kobalt, aber die ist auch hier mit Schwierigkeiten verknüpft, und deshalb wurde eine Atomgewichtsbestimmung auf diesem Wege, wobei das ausgeschiedene Silber hätte gewogen werden müssen, nicht ausgeführt. Die früher vom Vf. auf der Umsetzung der Metalle mit Goldchlorid beruhende Methode wurde ebenfalls nicht angewandt, weil bei dem hohen Atomgewicht des Goldes geringe Unreinheiten, die durch das Arbeiten in Glas- oder Porzellangefäßen sich den Metallen beimengten, einen sehr störenden Einfluß ausüben. Es wurden deshalb gewogene Mengen des elektrolytisch auf Platinschalen ausgefällten Nickels und Kobalts in den Schalen selbst durch HCl in Lsg. gebracht, die Lsg. zur Trockne gebracht, der Rückstand bei 150° entwässert, mit W. aufgenommen und das Chlor teils gewichtsanalytisch, teils maßanalytisch nach VOLHARD bestimmt. Das Nickelchlorid gab eine klare, das Kobaltchlorid eine etwas trübe Lsg. Letztere wurde filtriert und das im unl. Rückstand enthaltene Kobalt elektrolytisch bestimmt und in Abzug gebracht. Beide Chloridlsgg. reagierten schwach sauer. Für *Nickel* ergaben 6 Analysen mit gewichtsanalytischer Chlorbestimmung Werte für das Atomgewicht, die von 58,8571—58,8419 schwankten, 6 Analysen mit maßanalytischer Chlorbestimmung Werte von 58,8631—58,9684, im Mittel aus allen 12 Bestimmungen **58,9104**. Bei *Kobalt* sind die entsprechenden Werte 59,6044—59,7480, 59,5996—59,7311 und das Mittel **59,6613**. Die Werte beziehen sich auf Silber = 107,66. Daß Reduktionen der Werte auf den leeren Raum vorgenommen worden sind, wird nicht angegeben. (Z. anorg. Chem. **4**. 10—26. Freiberg i. S. Lab. d. Bergakademie 27/3.) BODLÄNDER.

C. H. H. Walker, *Die Produkte der Einwirkung von Zinn auf Salpetersäure.* Es wird in den Lehrbüchern angegeben, daß Zinn mit HNO_3 unter Bildung von Stanno- und Stannisalzen reagiert, es fehlen aber quantitative Bestimmungen. Die Menge des Zinns beeinflußt nach des Vfs. Untersuchungen das Verhältnis des gebildeten Stannosalzes zur Stanniverb. nur wenig, und bei Anwendung verd. Säure ist auch die Temperatur ohne großen Einfluß. Bei Benutzung konzentrierterer Säure reduziert eine Temperaturerhöhung von wenigen Graden die Bildung des Stannosalzes nahezu auf Null. Unter sonst gleichen Bedingungen verringert sich bei zunehmender Konzentration der Säure das Verhältnis des entstehenden Stannosalzes. Der weiße oder gelblichweiße Nd., der sich aus ziemlich konz. Lsgg. von Zinn in HNO_3 absetzt, ist ein *wasserhaltiges Stanninitrat*, der wahrscheinl. Zus. $Sn(NO_3)(OH)_3$. Die Substanz zers. sich allmählich an der Luft. (Vgl. MONTEMARTINI **93**. I. 313.) (London Chem. Soc. [20/4.*]; Chem. News **67**. 238. 19/5.; J. Chem. Soc. London **63**. 845—52.) BODL.

Gerhard Krüss und **F. W. Schmidt**, *Über die Einwirkung von Chlor und Brom auf Gold.* PETERSEN hatte neuerdings (**92**. II. 893) wieder die von THOMSEN behauptete (**88**. 365), von KRÜSS und SCHMIDT bezweifelte (**87**. 1485; **88**. 1257) Existenz der Verb. $AuCl.AuCl_3$ bestätigt. Doch sprechen seine Resultate — er erhielt Produkte mit einem von 25,7—29,07 wechselnden Chlorgehalt — gerade gegen die Behauptung THOMSEN's, daß Gold genau 2 Atome Chlor aufnehme. Er extrahierte dann sein Produkt mit A., erhielt aber auch dabei einen Rückstand nicht von reinem AuCl, sondern dasselbe noch mit 3,6% $AuCl_3$ verunreinigt. Außerdem konnte er selbst beobachten, daß auch reines AuCl an Alkohol. $AuCl_3$ abgiebt, wodurch seine ganze Beweisführung hinfällig wird. — Die Einw. von Brom auf Gold haben Vff. wiederholt, erhielten aber bei erschöpfender Behandlung mit Brom nicht wie PETERSEN und THOMSEN $AuBr_2$ (resp. $AuBr.AuBr_3$), sondern $AuBr_3$. Dasselbe war analysenrein und löste sich in W. zu einer fast schwarzen Fl. mit Hinterlassung von nur 0,5% Gold. $AuBr_3$ verliert schon bei 60—70° allmählich Brom und dürfte vielleicht durch Einhaltung einer zu hohen Temperatur die Resultate THOMSEN's und PETERSEN's beeinflußt sein. (Z. anorg. Ch. **3**. 421—27. Lab. d. kgl. Akad. der Wissenschaften München.) MUHLERT.

H. L. Wells und **W. R. Johnston**, *Über die Ammoniumbleihaloide.* ANDRÉ hat eine grofse Anzahl von Ammoniumbleihaloiden beschrieben; kein einziges dieser Salze existiert aber. Der Vf. hat 5 Doppelhaloide dargestellt, die den Kaliumbleihaloiden (**93**. I. 465) vollkommen entsprechende Zus. besitzen mit der einzigen Ausnahme, dafs kein Ammoniumbleibromid der Zus. $NH_4PbBr_3.H_2O$ erhalten wurde. Durch Auflösen von Bleichlorid in h. konz. Chlorammoniumlsgg. und Erkalten entsteht das Salz $3NH_4PbCl_3.H_2O$. Unter sehr verschiedenen Versuchsbedingungen entsteht das in farblosen, kurzen Prismen krystallisierende Doppelsalz $NH_4Pb_2Cl_5$. Beim Auflösen von Bleibromid oder Bleioxyd in Bromammoniumlsgg. bilden sich strahlenförmige Gruppen stark lichtbrechender, dünner Prismen von der Formel $(NH_4)_2PbBr_4.H_2O$. Beim Verdünnen der Lsgg. dieses Salzes scheidet sich das Salz $NH_4Pb_2Br_5$ in quadratischen Blättchen ab. Nur ein Doppeljodid konnte erhalten werden, das haarähnliche Krystalle von blaugelber Farbe bildende Salz $NH_4PbJ_3.2H_2O$. — Ein beim Auflösen von Bleijodid in Chlorammoniumlsgg. erhaltenes Doppelsalz hat nicht die ihm von POGGIALE und von VÖLKEL zugeschriebene Zus. $PbJ_2.4NH_4Cl.2H_2O$ oder $PbJ_2.3NH_4Cl$, sondern die Zus. $NH_4Cl.PbJ_2.2H_2O$ und ist dem Salz $NH_4PbJ_3.2H_2O$ sehr ähnlich. Aus Lsgg. gleicher Zus. scheidet sich zuweilen das Salz $NH_4Pb_2Cl_5$ aus. (Z. anorg. Ch. **4**. 117—27. 27/5. Sheffield Scientific. School. 29/3.) BODLÄNDER.

Alex. Classen und **B. Zahorski**, *Über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Metallchloride.* Während organische Verbb. des vierwertigen Bleies seit längerer Zeit bekannt sind, ist bisher kein anorganisches Salz des vierwertigen Bleies mit Sicherheit nachgewiesen worden. Das von NIKOLJUKIN (1885) dargestellte *Bleitetrachloridchlorammonium* war nicht rein gewesen. Zur Darst. von Doppelsalzen des Bleitetrachlorids mischten die Vff. 25 g Bleidichlorid mit 200 ccm rauchender HCl u. fügten flüssiges Chlor zu. Die Rk. wurde in einer mit Patentverschluſs versehenen Bierflasche vorgenommen. Nach 30—40 Stunden war das feste Dichlorid verschwunden und eine homogene gelbe Fl. von starkem Chlorgeruch gebildet. Die Flasche wurde auf —30° abgekühlt, geöffnet u. langsam eine k. konz. Chlorammoniumlsg. zugefügt. Das Bleitetrachloridchlorammonium, $2PbCl_4.5NH_4Cl$, scheidet sich sofort als citronengelbes, krystallinisches Pulver aus, das sich erst oberhalb 120° zersetzt. Das Auswaschen des Nd. erfolgte durch sehr konz. HCl. Bei Behandlung des Doppelsalzes mit wenig W. l. es sich mit schwach gelber Farbe auf, aber die Lsg. zers. sich schnell unter Abscheidung von Bleidichlorid und Entwicklung von unterchloriger Säure. Bei Behandlung mit viel W. zers. sich das Salz unter Abscheidung von Bleisuperoxyd.

Mit anderen anorganischen Salzen bildet Bleitetrachlorid keine unl. Doppelsalze, wohl aber mit Chinolin- und Pyridinchlorhydrat. Das auf analoge Weise wie das Chlorammoniumdoppelsalz dargestellte *Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat*, $PbCl_2.2C_9H_7NHCl$, bildet einen citronengelben, krystallinischen Nd.; es ist beständiger als das Chlorammoniumdoppelsalz und wird bei 120° noch nicht zers. Gegen W. verhält es sich wie die Chlorammoniumverb. Aus h., salzsaurem Chinolin kann das Salz umkrystallisiert werden, bei längerer Erhitzung der Lsg. scheidet sich aber Bleidichlorid aus. Nur dieses Doppelsalz giebt bei Behandlung mit Bromkalium oder Jodkalium die Doppelsalze des Tetrabromids und Tetrajodids, $PbBr_4.2C_9H_7NHBr$, von zinnoberroter, und $PbJ_4.2C_9H_7NHJ$, von braunschwarzer Farbe. Das *Bleitetrachloridpyridinchlorhydrat*, $2PbCl_4.5C_5H_5NHCl$, krystallisiert in gelben Nadeln; es entsteht auch beim Auflösen des Chlorammoniumdoppelsalzes in h. Pyridinchlorhydrat. — *Bleidichlorid* giebt sowohl mit Pyridinchlorhydrat als mit Pyridin Doppelsalze von den Formeln $3PbCl_2.4C_5H_5NHCl$ u. $3PbCl_2.4C_5H_5N$. (Z. anorg. Ch. **4**. 100—10. 27/5. Aachen. 16/4.) BODLÄNDER.

H. L. Wells, *Über die Rubidiumbleihaloide, sowie Übersicht über die Doppelhalogenverbindungen des Bleies.* Es wurden die folgenden Salze dargestellt: $RbPb_2Cl_5$, kleine prismatische Krystalle, $2Rb_2PbCl_4.H_2O$, farblose, dünne Prismen, $2Rb_2PbBr_4.H_2O$, gleich dem vorigen Salze, $RbPb_2Br_5$, quadratische Tafeln, $RbPbJ_3.2H_2O$, haarähnliche Prismen von blafsgelber Farbe. Das Salz verliert an der Luft sehr schnell sein Krystallwasser und nimmt zuerst, wahrscheinlich unter Übergang in das Monohydrat, orange Farbe an, darauf unter Verlust des Restes des W. wieder die ursprüngliche Farbe. Die von HERTY (**93**. I. 719) beschriebenen, tafelförmigen Krystalle von olivgrüner Farbe müssen nach dessen Analyse als Mischkrystalle der Zus. $KPb_2(BrJ)_5$ aufgefafst werden. (Z. anorg. Ch. **4**. 128—32. 27/5. Sheffield Scientific School. 29/3.) BODLÄNDER.

G. Wyrouboff, *Sublimation von gelbem u. rotem Quecksilberjodid.* Erwärmt (vgl. S. 6) man gelbes und rotes Quecksilberjodid unterhalb ihres Übergangspunktes, der bei Atmosphärendruck 130° im Vakuum 75° beträgt, so sublimiert ein jedes, ohne seinen Zustand zu ändern. Die beiden Dämpfe haben verschiedene Dichte, was daraus gefolgert wird, dafs der „gelbe Dampf" sich in dem oberen Teile des Rohres sammelt, der „rote Dampf" im unteren. Die durch Sublimation erhaltenen gelben Krystalle sind, namentlich wenn die Sublimation im Vakuum stattfand, ziemlich beständig und bleiben Tage lang unverändert. Sie wandeln sich sofort in das rote Dijodid um, wenn man sie mit einem hartem Gegenstande treibt. Diese schnelle Umwandlung könnte nicht stattfinden, wenn von den beiden Modifikationen die eine eine Polymere der anderen wäre. Polymerie und Polymorphie sind wohl zu unterscheiden. Im Krystall besetzen Gruppen der chemischen Moleküle die Punkte des Raumgitters, und diese Gruppen können auch bei der physikalischen Zerstörung des Krystalls z. B. durch Auflösung erhalten bleiben. (Vor Beurteilung der merkwürdigen Angaben mufs eine ausführlichere Beschreibung der Versuche abgewartet werden. Ref.) (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 291—92. [28/4.*].) BODLÄNDER.

C. Friedel, *Polymerie und Polymorphie.* Gegenüber den Bemerkungen von WYROUBOFF (vgl. vorst. Ref.) hebt der Vf. hervor, dafs sehr viele Fälle von Polymorphie durch Polymerie ihre beste Erklärung fänden. Es dürfe nicht angenommen werden, dafs die Körper in ihren Lsgg. ebenso komplexe Moleküle haben wie im festen Zustande; namentlich in verd. Lsgg. entspricht das Molekül des gelösten Körpers dem des gasförmigen. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 292. [28/4.*].) BODL.

F. Kehrmann, *Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.* V. (Forts. zu **93**. I. 469.) Bei der Einw. von Alkalicarbonaten auf die Salze der *Phosphorluteowolframsäure* findet nicht, wie früher (**87**. 1017; **92**. II. 449) angegeben worden war, einfache Addition der Base statt, sondern die entstehenden farblosen Salze haben die Zus. $.5RO.P_2O_5.17WO_3$. Diese Salze werden durch starke Säuren zum gröfsten Teil in Luteowolframsäure zurück verwandelt, daneben aber wird neben einer Spur Phosphorsäure eine sehr geringe Menge von Duodezverbb. abgespalten. Zur *Trennung der Alkalien und vieler Schwermetalloxyde von den komplexen Säuren* werden die Lsgg. mit einer auf 50—60° erwärmten Lsg., die in 100 ccm 2 g Chinolin und 5 g Essigsäure enthält, versetzt, es scheidet sich die komplexe Säure vollständig aus und wird mit der zum Fällen benutzten, auf das 2—3-fache verdünnten Fl. ausgewaschen. Die Alkalien im Filtrat bestimmt man nach Eindampfen und Erhitzen desselben. Hierdurch wurde festgestellt, dafs in den Salzen der Phosphorluteowolframsäure das Verhältnis $P_2O_5 : WO_3$ genau 1 : 18 ist; die Säure hat die Formel $3H_2O.P_2O_5.18WO_3 + 38H_2O$, das Kaliumsalz $3K_2O.P_2O_5.18WO_3 + 14H_2O$ und das Ammoniumsalz $4(NH_4)_2O.P_2O_5.18WO_3 + 14H_2O$. Von den durch Einwirkung von Alkalicarbonaten hergestellten farblosen Salzen hat das Kalisalz die Formel $5K_2O.P_2O_5.17WO_3 + 22H_2O$.

Die Salze der Säuren $3RO.P_2O_5.18MO_3 + aq.$, $3RO.As_2O_5.18MO_3 + aq.$, $3RO.P_2O_5.18WO_3 + aq.$ und $3RO.As_2O_5.18WO_3 + aq.$ sind in Zus. und Rkk. so analog, daſs sie zu einer Familie struktur analoger Substanzen gerechnet werden müssen. Gleiches gilt für die Salze der Säuren $3RO.P_2O_5.24MO_3 + aq.$, $3RO.As_2O_5.24MO_3 + aq.$ und $3RO.P_2O_5.24WO_3 + aq.$, die Salze der Säure $3RO.As_2O_5.24WO_3$ sind bisher noch nicht dargestellt. (Z. anorg. Ch. **4**. 138—44. 27/5. Aachen. Techn. Hochsch. 1/4.) BODLÄNDER.

K. B. Hofmann, *Über das spezifische Gewicht des Titans.* Das Titan war durch Reduktion von Fluortitankalium mit Na-Dampf im H-Strome dargestellt, gefunden wurde $s = 3{,}4973$ und 3,5888, im Mittel 3,5430. Atomvolum ist also 13,4. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1025—26. 15/5. [24/4.] Graz. Inst. für angew. mediz. Chemie.) WAGNER.

Organische Chemie.

Thomas, *Bromakrylsäuren.* Vf. hat zwei solcher Säuren erhalten. Die eine schm. bei 115° und giebt mit Bromwasserstoff eine Dibrompropionsäure, F. 71°. Die andere Säure schmilzt bei 53°. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 215. 5/5. [24/3.*].) SACHSSE.

F. Kehrmann u. **Nicolas Pickersgill**, *Einige neue Doppelsalze der Oxalsäure.* Versetzt man eine wss. Lsg. von *Kaliumferrioxalat* mit einer gesättigten Kochsalzlsg. und dampft ein, so scheiden sich Krystalle des Salzes $K_2NaFe(C_2O_4)_3$ aus, die reguläre Oktaeder mit Rhombendodekaederflächen bilden. Nicht isomorph mit diesem, aber wohl unter sich sind ebenfalls reguläre, tetraedrisch-hemiëdrische Krystalle von $KNa_2Al(C_2O_4)_3 + 4H_2O$, $KNa_2Cr(C_2O_4)_3 + 4H_2O$ und $KNa_2Co(C_2O_4)_3 + 4H_2O$, welche auf ähnliche Weise erhalten werden und aus Pyramidentetraedern bestehen. Alle 8 Tripelsalze können auch direkt aus ihren Komponenten dargestellt werden; aus reinem W. lassen sie sich nicht umkrystallisieren. Das *Bariumkobaltoxydoxalat*, $3Ba(C_2O_4) + Co_2(C_2O_4)_3 + 12H_2O$, bildet haarfeine, in k. W. wl., in w. W. zl. Krystalle; ähnlich ist das Strontiumsalz. Die *Doppeloxalate des Kobalts* können auch erhalten werden, wenn man zu der mit dem Oxalat eines Alkalisalzes im Überschuſs versetzten Lsg. von Kobaltosalz Wasserstoffsuperoxyd fügt, auf 70—80° kurze Zeit erwärmt und mit Essigsäure ansäuert; dabei geht die Farbe der Lsg. aus Dunkelviolett in intensives Grün über. (Z. anorg. Ch. **4**. 133—37. 27/5. Aachen. Techn. Hochsch. 10/4.) BODLÄNDER.

Ph. A. Guye, *Substituierte Äpfelsäuren. Aktives Acetyläpfelsäureanhydrid.* Man erhitzt im Wasserbade am Rückfluſskühler 1 g Linksäpfelsäure und 4 g Acetylchlorid. Sobald sich kein HCl mehr entwickelt, destilliert man das Acetylchlorid ab und nimmt mit Chlf. auf. Die Lsg. scheidet konzentriert an trockener Luft das krystallisierte Anhydrid aus, das auf porösen Platten, vor Luftfeuchtigkeit geschützt, getrocknet wird. Zus. $C_6H_6O_5$, $[\alpha]_D = -26{,}0$ in Chlf., F. 58°. — *Aktive Acetyläpfelsäure* entsteht, wenn man eine konz. Lsg. des Anhydrids in feuchtem Chlf. der Krystallisation überläſst. $[\alpha]_D = -21$ bis $-25{,}8$ in Aceton, $-10{,}4$ bis $-10{,}7$ in W. Bei langsamem Erhitzen erweicht der Körper bei 120—125° und schm. bei 130—131°, bei schnellem Erhitzen schm. er bei etwas höherer Temperatur. Hierbei findet Zers. statt, es entweicht Essigsäure, und es bleibt Maleïnsäure. Die wss. Lsg. der Acetyläpfelsäure regeneriert nach und nach Äpfelsäure und Essigsäure, sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur oder nach einigen Stunden in der Siedehitze. — *Aktives Propionyläpfelsäureanhydrid* wird in ähnlicher Weise wie das acetylierte Anhydrid dargestellt. Die Umwandlung ist aber keine vollständige, da sich gleichzeitig ein klebriges, in Chlf. wl. Prod. bildet. Das Anhydrid schm. bei 88—89°. Zus. $C_7H_8O_5$,

$[\alpha]_D = -22{,}1$ bis $-20{,}4$ in Chlf. Es verwandelt sich in Chlf. gelöst, namentlich bei schwachem Erhitzen, in eine linksdrehende Säure, die krystallisiert u. beim Erhitzen auf 130° sich in Propionsäure und Maleïnsäure zers. — *Aktives Butyryläpfelsäureanhydrid.* Wenn man Äpfelsäure mit Butyrylchlorid behandelt und das Prod. mit Chlf. aufnimmt, erhält man eine Lsg., die Buttersäure u. das substituierte Anhydrid enthält. Stellt man die Lsg. stark konzentriert in trockene Luft, so scheidet sich nach mehreren Wochen das krystallisierte Anhydrid ab. Dasselbe dreht nach links in Chlf.-Lsg., ebenso die Butyryläpfelsäure in einer Lsg. von wss. Aceton. (C. r. **116**. 1133—36. [15/5.*].) SACHSSE.

H. J. H. Fenton, *Die Oxydation von Weinsäure in Gegenwart von Eisen.* Fügt man eine geringe Menge Wasserstoffsuperoxyd zu einer Lsg. von Weinsäure, die eine Spur Ferrosalz enthält, so tritt eine gelbe Färbung auf, die auf Zusatz von Alkali in Violett umschlägt. Ein Überschufs von H_2O_2 mufs vermieden werden. Da andere organische Säuren nicht dasselbe Verhalten zeigen, so kann die Rk. zum *Nachweis von Weinsäure* dienen. Durch Säuren wird die violette Färbung aufgehoben, wobei H_2SO_4 eine vorübergehende Grünfärbung hervorruft, und durch Alkalien wird sie wieder hergestellt. — Die Verb., welche die Farbe mit Ferrisalzen hervorruft, ist krystallinisch und scheint die Formel $C_8H_8O_8$ zu besitzen. Sie wird am besten dargestellt, wenn man Weinsäure in wenig h. W. l., dann $^1/_{20}$ vom Gewicht der Weinsäure reduziertes Eisen zufügt, erhitzt, bis alles gel. ist, abkühlt und tropfenweise bei niedriger Temperatur H_2O_2 zufliefsen läfst, bis die Fl. nahezu schwarz geworden ist. Dann giebt man allmählich unter steter Kühlung schwach wasserhaltiges Phosphorpentoxyd zu, extrahiert mit Ä., verjagt den Ä., vermischt den Rückstand mit etwas kaltem W., filtriert und wäscht das weifse Pulver mit kaltem W. Die Verb. ist ein starkes Reduktionsmittel und reagiert gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Cyanwasserstoff wie ein *Keton.* Die Unters. wird fortgesetzt. (London Chem. Soc. [20/4.*]; Chem. News **67**. 238. 19/5.) BODLÄNDER.

L. Marchlewski, *Die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Linksweinsäuremolekeln.* Mit Filtrierpapierrollen (s. FISCHER und SCHMIDMER **92**. 1060) hat Vf. das, was in diesem Falle Diffusion genannt wird, untersucht und gleich gefunden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 983—84. 15/5. [11/3.] Kersal. Manchester Dr. SCHUNK's Lab.) WAGNER.

Paul Henry u. **H. v. Pechmann**, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondicarbonester.* Beim Eintragen von Acetondicarbonester oder dessen Mononitrosoverb. in rauchende HNO_3, in welche 20—25% Stickstofftrioxyd eingeleitet worden waren, entsteht an Stelle der erwarteten Dinitrosoverb.:

$$C_2H_5.CO_2.C(N.OH).CO.C(N.OH).CO_2.C_2H_5,$$

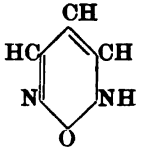
deren Oxydationsprod. das *Superoxyd des Dinitrosoacetondicarbonesters:*

$$C_2H_5.CO_2.C(N{-}O{-}O{-}N).CO.C(N{-}O{-}O{-}N).CO_2.C_2H_5.$$

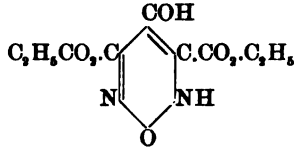
Dasselbe krystallisiert in schwefelgelben, bei 117—118° schm. Blättchen, ist gegen Säuren beständig, u. wird von Alkalien unter hydrolytischer Abspaltung von HNO_2 in *Oxyisoxazoldicarbonester* verwandelt. Selbst die schwächsten Reduktionsmittel werden durch das Superoxyd rasch oxydiert, namentlich SO_2, verd. HJ und sogar HBr und Leukofarbstoffe. Bei der Reduktion des Superoxyds entsteht aber nicht durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff das Dioxim, sondern unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff ein Prod. $C_9H_{12}N_2O_6$, welches als Abkömmling eines

sechsgliederigen Ringes, Formel I, den die Vff. als *Azoxazin* bezeichnen, aufzufassen ist. Das Reduktionsprod., dem die Formel II eines *Oxyazoxazindicarbonesters* zugeschrieben wird, bildet weiſse, seidenglänzende Nadeln vom F. 169°. Seine wässerig-alkoholische Lsg. wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt; der Körper ist also ein Phenol. Bei Titration mit Alkalien und Phenolphtaleïn verhält er sich wie eine einbasische Säure. Daſs er trotzdem zwei vertretbare Wasserstoffatome besitzt, geht daraus hervor, daſs bei Behandlung des Silbersalzes mit Jodalkylen zwei Reihen von Äthern entstehen. Mit Essigsäureanhydrid bildet der Körper die bei 93° schm. Monoacetylverb. $C_9H_{11}(C_2H_3O)N_2O_6$.

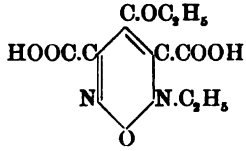
I



II



III



Das bei Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl zuerst eingeführte Acetyl geht wahrscheinlich an den Stickstoff, da der hierbei entstehende *n-Äthyloxyazoxazindicarbonester*, $C_{11}H_{16}N_2O_6$, F. 74°, in wss.-alkoh. Lsg. durch Eisenchlorid rot gefärbt wird. Diese Monoäthylverb. ist in Alkalien l. und verhält sich bei der Titration mit Normalalkali und Phenolphtaleïn wie eine einbasische Säure. Mit Benzoylchlorid giebt das n-Äthylderivat eine bei 69° schm. Benzoylverb., $C_{18}H_{20}N_2O_7$. Das Silbersalz der Monoäthylverb. giebt mit Jodäthyl den *Diäthyloxyazoxazindicarbonester*, $C_{13}H_{20}N_2O_6$, F. 72°, welcher beim Erwärmen mit Natronlauge die an die Carboxylgruppen gebundenen Äthylgruppen abspaltet und in *Diäthyloxyazoxazindicarbonsäure*, Formel III, übergeht. Die bei 186,5° schm. Säure spaltet bei 200° CO_2 ab und bildet neben einander zwei Prodd., die krystallisierende, bei 109° schm. einbasische *Diäthyloxyazoxazincarbonsäure* u. ein neutrales Öl, das *Diäthyloxyazoxazin*. Letzteres hat K_{25}. 130,5°, K_{720}. 215° und die der Formel $C_7H_{12}N_2O_2$ entsprechende DD., ist schwerer wie W., in diesem wl. und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Beständigkeit des diesen Körpern zu Grunde liegenden Ringsystems geht daraus hervor, daſs beim Eintragen des Diäthyloxyazoxazins in HNO_3 vom D. 1,405° keine Zerstörung des Ringes, sondern Bildung eines bei 69° schm. *Diäthyloxynitroazoxazins*, $C_7H_{11}(NO_2)N_2O_2$, erfolgt. Derselbe Körper entsteht auch aus der Mono-, nicht aber aus der Dicarbonsäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 997—1008. 15/5. München. 20/4.)

BODLÄNDER.

W. Fahrion, *Zur Kenntnis der Thrane.* (Vgl. Seite 863.) 1. *Feste Fettsäuren der Thrane.* Läſst man die alkoh. Lsg. der gesamten Thranfettsäuren bei Winterkälte stehen, so scheiden sich die festen Fettsäuren kryst. aus und können durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt werden. Diese Ausscheidungen erwiesen sich zum Teil als reine Palmitinsäure, zum Teil als ein Gemisch von viel Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure. Der Gehalt der Handelsthrane an festen Fettsäuren variiert sehr stark, sinkt in manchen Fällen bis auf Spuren herab, da man Thrane durch langes Stehen von Tripalmitin befreit und dieses als Fischtalg oder Fischstearin in den Handel bringt. — 2. *Flüssige Fettsäuren der Thrane.* Die Thrane enthalten keine der bis jetzt bekannten Öl-, Linol-, Linolen-, Isolinolensäure, dagegen eine bisher unbekannte *Heptadecylensäure*, $C_{17}H_{32}O_2$, welche Vf. *Asellinsäure* nennt, und ferner als charakteristischen Bestandteil, der ihre leichte Oxydierbarkeit bedingt, die mit den Linolensäuren isomere *Jecorinsäure*, $C_{18}H_{30}O_2$, und sehr wahrscheinlich auch noch eine oder mehrere andere ungesättigte Fettsäuren, welche der HAZURA'schen Regel nicht folgen. Die frischen Thrane scheinen keine Oxyfettsäuren zu enthalten,

erst nach der Oxydation auf dem Wege des Degrasprozesses werden diese gebildet. — Aus einem Japan-, Dorsch- und Sardinenthran wurden durch äth. Extraktion der Ba-Salze die flüssigen Fettsäuren dargestellt und durch PAe. von den während des Arbeitens entstandenen Oxyfettsäuren befreit. Es resultierte ein gelbes, dünnflüssiges, beim Erkalten nicht erstarrendes Öl in allen 3 Fällen, das die Zus. der Jecorinsäure, $C_{18}H_{30}O_2$, ziemlich scharf zeigte, jedoch immer noch andere flüssige Fettsäuren enthielt. Um letztere anzureichern, wurden die drei Thrane oxydiert im Sämisch (Degras-) prozeſs u. in den Moëllons die Oxyfettsäuren (Derivate der Jecorinsäure) abgeschieden. Die unoxydierten, flüssigen Fettsäuren der Moëllons zeigten nahezu die Formel $C_{16}H_{30}O_2$. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. wurde jedoch eine einheitliche Substanz, eine Säure $C_{17}H_{34}O_4$ erhalten, eine *Dioxyheptadecylsäure*, weiſse, perlmutterglänzende Blättchen, unl. in k., swl. in h. W., unl. in PAe., swl. in Ä., ll. in h. A., F. 114—116°. Ba-Salz l. in 2000 Tl. sd. W. Die Dioxysäure ist nach der HAZURA'schen Regel aus einer *Heptadecylensäure*, $C_{17}H_{32}O_2$, entstanden, die Vf. *Asellinsäure* nennt. Eine ungesättigte Fettsäure mit C_{17} ist bislang nicht bekannt. Die GÉRARD'sche Daturinsäure und die von NÖRDLINGER im Palmöl aufgefundene Säure (Heptadecylsäure) sind gesättigte Säuren. Vf. will die *Dihydroxyasellinsäure* vom F. 114—116° mit Reduktionsmitteln behandeln. (Chem.-Ztg. **17**. 684—86.) HEFELMANN.

A. Wohl und **W. Marckwald**, *Über den Nachweis der Glyoxalinformel.* (Erwiderung an Herrn BAMBERGER, **93**. I. 775.) Vff. betonen die Wichtigkeit ihrer Verss. (**89**. II. 79) für die Erkenntnis der Glyoxalinformel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 973—75. 15/5. [28/3.] Berlin.) WAGNER.

R. Anschütz und **W. Monfort**, *Über die Bildung der Phoronsäure aus Phoron.* Die (**93**. I. 880) referierte Abhandlung ist irrtümlich nur unter ANSCHÜTZ's Namen erschienen, während MONFORT Mitverfasser ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1173. 15/5. [20/4.].) WAGNER.

E. Baumann und **G. Walter**, *Über verseifbare Sulfone, Sulfonsulfinsäuren und Sulfinsäurelaktone.* Nach der STUFFER'schen Regel (**90**. II. 100) müssen alle diejenigen Sulfone verseifbar sein, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sich Sulfongruppen befinden, u. ferner diejenigen, in welchen von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen das eine mit einem oder zwei Sulfonresten, das andere mit einer stark negativen Gruppe (Carboxyl oder Chlor) verbunden ist. Um die Giltigkeit dieser Regel auch an ringförmig gebundenen Sulfonen zu prüfen, wurde das *Trimethylendisulfon* dargestellt. Man kondensiert Äthylenmerkaptan mit Formaldehyd und alkoh. HCl und oxydiert das aus dem Äthylenmerkaptal des Formaldehyds bestehende Produkt mit Permanganat und verd. H_2SO_4. Das Trimethylendisulfon, $CH_2<\begin{matrix}SO_2.CH_2\\SO_2.CH_2\end{matrix}$, ist in k. W. wl., in h. W. ll., bildet rhombische Tafeln und schm. bei 204—205°. Es enthält zwei leicht bewegliche Wasserstoffatome, die durch Chlor und Brom unter Bildung der Verbindungen $CCl_2<\begin{matrix}SO_2.CH_2\\SO_2.CH_2\end{matrix}$, F. 222—223°, und $CBr_2<\begin{matrix}SO_2.CH_2\\SO_2.CH_2\end{matrix}$, F. 271°, substituiert werden. Entsprechend der STUFFER'schen Regel wird Trimethylendisulfon durch Barytwasser leicht unter Bildung von *Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure*, $CH_2OH.CH_2.SO_2.CH_2.SO_2H$, verseift, deren Barium- und Kaliumsalz analysiert wurden. Die in dieser Säure noch enthaltene Sulfongruppe ist, der STUFFER'schen Regel entsprechend, nicht verseifbar. Beim Erhitzen der wss. Lsg. der freien Säure oder beim Kochen der Lsg. des Barytsalzes entweicht SO_2, resp. bildet sich Bariumsulfit, und es entsteht *Oxäthylmethylsulfon*, $CH_2OH.CH_2.SO_2.CH_3$, F. 20,5°. Dasselbe wird durch Chromsäuremischung zu der in W. ll.

Methylsulfonessigsäure, $CH_3.SO_2.CH_2.CO_2H$, oxydiert, die beim Erhitzen Methylsulfon, $(CH_3)_2SO_2$, giebt.

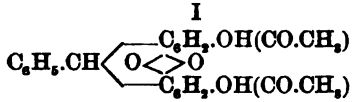
Läßt man die Lsg. der Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur verdunsten, so bilden sich Krystalle einer bei 164° schm. Verbindung, welche dem Trimethylendisulfon isomer ist und die Konstitution $CH_2<\begin{matrix}SO.O.CH_2\\ SO_2—CH_2\end{matrix}$ des *Oxäthylsulfonmethylensulfinsäurelaktons* besitzt. Dasselbe wird durch Permanganat zu dem bei 206—207° unter Zers. schm. *Oxäthylsulfonmethylensulfosäurelakton*, $CH_2<\begin{matrix}SO_2.O.CH_2\\ SO_2—CH_2\end{matrix}$, oxydiert.

Die Verseifung des *Diäthylendisulfons*, $\begin{matrix}CH_2.SO_2.CH_2\\ CH_2.SO_2.CH_2\end{matrix}$, verläuft im ersten Stadium entsprechend der Verseifung des Trimethylendisulfons, indem dabei *Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure*, $CH_2OH.CH_2.SO_2.CH_2.CH_2.SO_2H$, entsteht. In dieser Säure ist von zwei benachbarten C-Atomen eines an die SO_2-Gruppe, das zweite an den negativen Sulfinsäurerest gebunden, und deshalb ist die Säure weiter verseifbar. Es entsteht hierbei *Äthylenglykol*, $C_2H_4(OH)_2$, und *Äthylensulfinsäure*, $C_2H_4(SO_2H)_2$; die letztere wurde durch Überführung in den Diäthyläther, $C_2H_5.SO_2.CH_2.CH_2.SO_2.C_2H_5$, F. 136°, u. durch Oxydation zu *Äthylendisulfosäure*, resp. deren Bariumsalz, $C_2H_4S_2O_6Ba$, näher charakterisiert. Neben der Spaltung in Äthylenglykol und Äthylensulfinsäure unterliegt die Sulfonsulfinsäure auch noch der Spaltung in zwei Mol. *Oxäthylsulfinsäure*, $CH_2OH.CH_2.SO_2H$. Durch die Einwirkung dieser Säure auf das nach der ersten Spaltung entstehende Äthylenglykol entsteht das *Diäthylenoxydsulfon*, $O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}>SO_2$, F. 130°, von welchem sich immer kleine Mengen bei der Verseifung des Diäthylendisulfons bilden. Es ist durch diese Verss. ein weiterer Vers. für die Richtigkeit der STUFFER'schen Regel erbracht. — Ebenso wie Oxäthylsulfonmethylensulfinsäure geht auch das Äthylenderivat in ein Lakton über. Dieses, das *Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelakton*, $\begin{matrix}CH_2.SO.O.CH_2\\ CH_2.SO_2.CH_2\end{matrix}$, ist dem Diäthylendisulfon isomer u. wird teilweise in dasselbe beim Erwärmen mit verd. Sodalsg. umgewandelt. Die Salze der Sulfinsäure spalten beim Kochen ihrer Lsgg. W. ab, bilden aber dabei nicht das Lakton, sondern das isomere Diäthylendisulfon. Durch Oxydation des Laktons mit Permanganat in schwefelsaurer Lsg. entsteht das *Oxäthylsulfonäthylensulfonsäurelakton*, $\begin{matrix}CH_2.SO_2.O.CH_2\\ CH_2.SO_2—CH_2\end{matrix}$, F. 255—256° u. Zers., das mit Alkalien Salze der *Oxäthylsulfonäthylensulfonsäure*, $CH_2OH.CH_2.SO_2.CH_2.CH_2.SO_3H$, giebt. Nach diesen Ergebnissen und den neueren Arbeiten von OTTO (**93**. I. 562. 695) zieht BAUMANN seine Bedenken gegen die Annahme von OTTO zurück, daß die freien Sulfinsäuren die Konstitution R.SO.OH besitzen; die Salze derselben leiten sich dagegen von einer Säure $R.SO_2.H$ ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1124—39. 15/5. Freiburg i. B. 15/4.) BODLÄNDER.

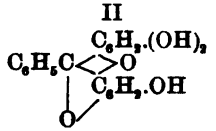
K. Hofmann, *Über einige Farbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Während Benzaldehyd unter der Einw. wasserentziehender Mittel mit anderen Phenolen Triphenylmethanderivate giebt, sind solche bei der Einw. auf Pyrogallol noch nicht erhalten worden. Bei Erhitzung von 20 g Pyrogallol mit 35 g Chlorzink u. 12 g Benzaldehyd gelang es dem Vf., ein solches Kondensationsprod. in guter Ausbeute darzustellen. Dasselbe bildet einen dunkelziegelroten amorphen Körper, der nach allen Eigenschaften kein Analogon des Aurins zu sein scheint. Ein bei 178—182° schm. Acetylderivat und der Farbstoff selbst ergab bei der Analyse Zahlen, die für letzteren die Formel $C_{19}H_{12}O_4$ und für ersteres die Formel $C_{23}H_{16}O_6$, sowie die Konstitution I

wahrscheinlich machen. Bei Behandlung des Farbstoffes mit Brom in alkal. Lsg. entsteht der Körper $C_{16}H_{11}O_4Br$, in welchem Brom wahrscheinlich den Methanwasserstoff vertritt. Auch durch Acetyl kann dieses Wasserstoffatom bei längerer Erhitzung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ersetzt werden, wobei ein Triacetylderivat entsteht. Beim Erhitzen gleicher Teile Benzaldehyd u. Pyrogallol mit der 15-fachen Menge rauchender HCl auf 100° wurde ein roter Farbstoff der Zus. $C_{19}H_{12}O_5$ erhalten, der vielleicht die Konstitution II besitzt und ein Körper der Aurinreihe zu

I



II



sein scheint. Es entstehen also bei der Einw. von Benzaldehyd auf Pyrogallol je nach der Natur des Kondensationsmittels und nach der Temperatur wesentlich verschiedene Produkte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1139—46. 15/5. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) BODLÄNDER.

A. Trillat, *Die Konstitution des Hexamethylentetramins.* Der Vf. glaubt, daſs die diesem Körper zugeschriebene Formel $(CH_2)_6N_4$ halbiert werden muſs, und daſs ihm die Konstitution $CH_2<^{N:CH_2}_{N:CH_2}$ zukommt. Über die Entstehung dieses Körpers würde mehr Aufklärung gewonnen werden, wenn es gelänge, die Verb. $HN:CH_2$ darzustellen. Der Vf. ist mit Verss. beschäftigt, diese Verb. durch Einw. einer alkoh. Lsg. von Trioxymethylen auf einen Überschuſs einer äth. Lsg. von NH_3 zu erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 294. [3/5.*].) BODLÄNDER.

F. Chancel, *Tripropylbetaïn (Äthanoyltripropyltaïn).* Vf. lieſs Äthylmonochloracetat auf trockenes Tripropylamin einwirken. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:

$$N(C_3H_7)_3 + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 = CH_2.N(C_3H_7)_3.Cl.CO_2.C_2H_5$$

und giebt also das Chlorid des Äthyltripropylaminoäthanats. Man fällt die Fl. mit Platinchlorid und zersetzt das Chloroplatinat des Äthyltripropylaminoäthanats mit H_2S. Auf diese Weise erhält man das Chlorid rein, das man dann mit Silberoxyd behandelt, um das Betaïn in wässeriger Lösung zu erhalten. *Äthanoyltripropyltaïn*, $CH_2<^{N(C_3H_7)_3}_{CO}>O$. Man erhält die Base aus ihrer wss. Lsg., wenn man diese möglichst eindampft, dann mehrfach mit absolutem A. auszieht und die alkoh. Lsg. über Schwefelsäure eindampft. Die zurückbleibende krystallinische M. ist so zerflieſslich, daſs sie nicht analysiert werden konnte, und die obige Formel, die die Verb. als inneres Anhydrid der Tripropylaminoäthansäure darstellt, wurde nur nach Analogie mit anderen Betaïnen gegeben. Das *Chlorhydrat* des *Äthanoyltripropyltaïns*, $C_{11}H_{25}NO_2Cl$, bildet groſse, in A. l. Prismen. Das *Chloroplatinat* krystallisiert sehr schlecht, l. in A. und W. Das *Chloraurat* krystallisiert wasserfrei in Nadeln oder Prismen, wl. in W., l. in A. Das *Pikrat* fällt als Nd. aus, wenn man eine Lsg. von Pikrinsäure in eine wss. Lsg. von Äthanoyltripropyltaïn bringt. Das *Chloroplatinat* des *Äthyltripropylaminoäthanats*, das oben erwähnt wurde, ist in W. wl., ebenso das Chloraurat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 236—38. 5/5.) SACHSSE.

Th. Seliwanow, *Beitrag zur Kenntnis der gemischten Anhydride der unterchloriger Säure und analoger Säuren.* III. (Vergl. **93**. I. 698.) **Amide der unterjodigen Säure (organische Jodstickstoffe).** Als Amide der unbekannten unterjodigen Säure betrachtet Vf. das *Jodylsuccinimid*, das *Jodylacetamid* und das *Jodyldimethyl- und Dijodylmethylamid*. Jodylsuccinimid wird durch W. zers. nach:

$$C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NJ + H_2O = C_2H_3<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH + HOJ,$$

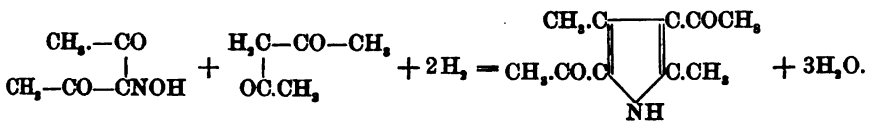
wie durch Titration des aus saurer Jodkaliumlsg. ausgeschiedenen Jodes festgestellt wurde; die Geschwindigkeit der Zers. steigt mit Temperatur u. Licht, fällt mit verminderter Konz. SS. scheiden Jod ab unter Bildg. von Jods., Ätznatron liefert eine Lsg., die unterjodiges Salz enthalten muſs. Denn sie besitzt charakterist. Geruch, liefert mit A. Jodoform und scheidet trotz überschüssigen Natrons aus neutraler KJ-Lsg. J ab. Der hydrolytische Zerfall von Jodylsuccinimid durch W. wird durch Succinimid zurückgedrängt, so zwar, daſs bei genügendem Zusatz selbst beim Sieden keine Zers. eintritt; wie der Vf. meint, erfolgt die umgekehrte Rk. wie beim Zerfall. In Wirklichkeit bildet sich zwischen Succinimid und unterjodiger Säure ein natürlich von den relativen Mengen abhängiger Gleichgewichtszustand, der auch abhängig ist von Temperatur und Konzentration. Die Bemerkung des Vfs., man müsse annehmen, das Jodylsuccinylimid zerfällt in der mit Succinimid versetzten Lsg. fortwährend, um gleich wieder neu gebildet zu werden, läſst vermuten, daſs ihm der Begriff des Gleichgewichtszustandes fehlt. Entsprechend verhält sich nach des Vfs. Verss. das Jodylacetamid, $CH_3.CO.NHJ$, u. nach dem darüber bekannten, die jodierten Methylamine. Hervorzuheben ist, daſs Jodylacetamid mit viel W. eine farblose Lsg. giebt, wonach die unterjodige Säure in verd. Lsg. existenzfähig scheint. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 985—89. 15/5. [23/3.] St. Petersburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. Chancel, *Dipropylamidoessigsäure (Dipropylaminoäthansäure).* Zu 3 Mol. Dipropylamin, die durch ihr Volum A. verdünnt sind, bringt man 1 Mol. Bromessigsäure und erhitzt einige Stunden auf 100—110°. Nach dem Erkalten findet man groſse Krystalle von Dipropylaminbromhydrat. Man l. in W. auf u. destilliert mit überschüssigem Baryt das Dipropylamin ab. Der Baryt wird genau mit Schwefelsäure ausgefällt, worauf man die Bromwasserstoffsäure durch feuchtes Silberoxyd entfernt. Der Überschuſs von diesem wird mit H_2S beseitigt u. die Fl. eingedampft. Der Rückstand besteht aus *Dipropylaminoäthansäure*, $C_8H_{17}NO_2$, undeutlich krystallisiert, von schwach bitterem Geschmack, ll. in A. und W., unl. in Ä., unter Zers. destillierbar. Das *Chlorhydrat* der Säure ist krystallinisch, ll. in A. und W. Das *Chloroplatinat* ist ebenfalls ll. und bildet kleine orangerote Krystalle. Das *Chloraurat* ist in W. wl. und bildet gelbe Krystallnadeln, $C_8H_{17}NO_2.AuCl_4.{}^1/_2H_2O$, die bei 127° schm. Das *Kupfersalz*, $(C_8H_{16}NO_2)_2Cu + H_2O$, bildet rechtwinkelige Tafeln. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 234—36. 5/5.) SACHSSE.

Carlo Umberto Zanetti, *Umwandlung des Acetylacetons in Pyrrolderivate.* Vor einigen Jahren hat KNORR durch Reduktion äquimolekularer Mengen von Nitrosoacetessigäther u. Acetessigäther mit Zinkpulver in essigsaurer Lsg. den Äther der $\alpha\beta'$Dimethyl-$\alpha'\beta$-pyrroldicarbonsäure erhalten. Die Analogie im Verhalten zwischen dem Acetessigäther u. dem Acetylaceton hat Vf. bestimmt, diese Substanz in derselben Richtung zu untersuchen. Es war zu erwarten, daſs bei der Reduktion eines äquimolekularen Gemisches von Acetylaceton mit seinem Nitrosylderivat ein Pyrrolderivat entstehen würde, und der Vers. bestätigte diese Voraussicht.

$\alpha\beta'$-Dimethyl-$\alpha'\beta$-diacetylpyrrol (m-Dimethyl-m-diacetylpyrrol). Zu einer essigsauren Lsg. von Acetylaceton (2 Mol.), die mit einer Kältemischung abgekühlt ist, bringt man nach und nach eine wss. Lsg. von K-Nitrit (1 Mol.) und setzt dann Zinkpulver hinzu. Nach einigen Stunden verd. man mit dem gleichen Vol. sd. W., um das Zinkacetat zu l., und filtriert. Im Filtrate neutralisiert man den gröſsten Teil der freien Essigsäure mit Na-Carbonat, wobei sich das Prod. in krystallinischen Flocken abscheidet. Zu seiner Reinigung l. man dasselbe in Essigäther und fällt mit PAe. Die noch mehrmals aus dem Gemisch gleicher Vol. Essigäther u. PAe.

umkrystallisierte Verb. bildet abgeplattete Nadeln, die bei 136° schm. Die Bildungsgleichung und die Struktur dieser Verb. $C_{10}H_{13}NO_2$ ist die folgende:



Die Verb. verhält sich wie eine schwache Base und giebt Salze, die durch W. zers. werden. Vf. beschreibt das Chloraurat, $C_{10}H_{13}O_2N.HCl.AuCl_3$.

αβ-Dimethyl-α'β-dicinnamylpyrrol. Vf. liefs Benzaldehyd in geringem Überschufs und bei Ggw. von Ätzkali auf das Dimethyldiacetylpyrrol einwirken. Das Prod. bildet kleine Nadeln, die zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind u. bei 215—216° schm. Die Zus. entsprach der Formel:

$$C_6H_5.CH{=}CH.CO[C_4(CH_3)_2NH]CO.CH{=}CH.C_6H_5.$$

Nitrosoacetylaceton. Diese Verb., die als Zwischenprod. bei der Synthese des Dimethyldiacetylpyrrols auftreten mufs, kann in folgender Art erhalten werden. Man l. Acetylaceton in der möglichst geringen Menge 12%ig. Kali, setzt die berechnete Menge K-Nitrit hinzu, kühlt mit Eis ab und fügt nach u. nach verd. Schwefelsäure in geringem Überschusse hinzu. Man zieht öfter mit Ä. aus, destilliert diesen ab und trocknet den sirupösen Rückstand mit wasserfreiem K-Carbonat. Nach einiger Zeit wird derselbe im Vakuum krystallinisch und läfst sich durch Auflösen in wenig Essigäther und Fällen mit PAe. reinigen. Man erhält lange, abgeplattete Nadeln oder perlmutterglänzende Schüppchen, die bei 75° schm. Formel $CH_3.CO.C(NOH).CO.CH_3$, ll. in W., A. und Essigäther, unl. in PAe.

Um sich die Priorität zu wahren, teilt Vf. noch mit, dafs bei Behandlung des in Ä. suspendierten Natriumacetylacetons mit Jod eine Verb. erhalten wird, die bei 186—187° schm., und die wahrscheinlich die Formel $C_{10}H_{14}O_4$ hat. Diese Verb., die symmetrisches Tetracetyläthan sein kann, wird näher untersucht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 324—27. [9/4.*].) SACHSSE.

C. Tanret, *Inulin.* (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 227—34. 5/5. — C. **93**. I. 690.) SACHSSE.

A. Béchamp, *Inulin.* Die vorstehende Mitteilung von TANRET veranlafst den Vf., einige Angaben zu wiederholen, die er 1877 dem Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences zu Havre gemacht hat. Das dazu angewandte Inulin war aus Dahliaknollen dargestellt. Das reine Inulin l. sich bei 70° klar in W. auf, und diese Lsg. läfst beim Verdampfen bei niederer Temperatur keinen gummiartigen Rückstand. Das Drehungsvermögen ist $[\alpha]_j = -42{,}3°$. Der F. des Inulins beim schnellen Erhitzen kleiner Massen liegt zwischen 230—235°. Inulin reduziert alkal. Cu-Lsg. nicht. Durch sd. W. oder verd. Schwefelsäure ändert sich die Löslichkeit des Inulins. Es entsteht in der Kälte l. Inulin $[\alpha]_j = -42{,}3°$, das beim Verdampfen der Lsg. als Gummi zurückbleibt, u. eine Substanz, das *Lävulin*, das sich zum Inulin verhält wie Dextrin zur Stärke und unter gewissen Bedingungen in feinen Nadeln krystallisiert. Sein Drehungsvermögen ist $[\alpha]_j = -52{,}3°$. Erhitzt man Inulin auf ungefähr 154°, so verliert es W. und verwandelt sich in ein in W. l. Produkt, von dem der gröfste Teil auch in A. l. ist. Dieser in A. l. Teil besteht aus einem linksdrehenden, gärungsfähigen Zucker und einem unkrystallisierbaren, nicht gärungsfähigen Produkt mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_j = +30{,}3°$. Diese rechtsdrehende Substanz könnte *Inulosan* sein, entstanden nach der Gleichung:

$$3C_6H_{10}O_5 = C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_8O_4 + H_2O.$$

Vf. hat endlich das Trinitroderivat, $C_6H_4O_2.3NO_2H$, dargestellt, unl. in W., l. in A., $[\alpha]_j = +13{,}67°$. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 212—14. 5/5. [24/3.*].) SACHSSE.

Em. Bourquelot, *Inulase und indirekte Gärung des Inulins.* Inulin entspricht physiologisch der Stärke. Wie diese durch Diastase in Lsg. geht, so wird Inulin durch ein von GREEN (**89**. II. 850) entdecktes Ferment, *Inulase*, in Lsg. gebracht. Schon vorher (1885) hatte Vf. gefunden, daſs bei der Aussaat der Sporen von Aspergillus niger in eine inulinhaltige Nährstoffflüssigkeit diese ebenso reichlich sich entwickeln, wie in einer Fl., die Dextrose oder Rohrzucker enthält. Hieraus schloſs Vf., daſs Aspergillus ein zur Umwandlung des Inulins geeignetes Ferment entwickelt. Vf. hat nun diese Verss. fortgesetzt und zeigt, daſs Inulin fast vollständig durch dieses Ferment in Lävulose umgewandelt wird. Da Lävulose durch Hefe leicht vergärt, so kann man Inulin durch Inulase und Hefe leicht in Gärung versetzen, und man könnte zu diesem Zweck Kulturen von Aspergillus in ähnlicher Weise anwenden, wie man gekeimte Gerste benutzt, um Stärke zu verzuckern. (C. r. **116**. 1143—45. [15/5.*].) SACHSSE.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **C. Beadle**, *Die Einwirkung von Alkalicellulose auf Schwefelkohlenstoff: Cellulosethiocarbonate.* Aus Alkalicellulose wurden Benzoate hergestellt, aus deren Unters. hervorzugehen scheint, daſs, wenn man der Cellulose die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ giebt, in ihr vier Hydroxylgruppen enthalten sind. — Läſst man CS_2 auf Alkalicellulose einwirken, indem man auf 1 Mol. $C_{12}H_{20}O_{10}$ 4 Mol. NaOH, 2 Mol. CS_2 und 30—40 Mol. W. anwendet, so entstehen *Thiocarbonate der Cellulose*. Das Produkt schwillt bei Behandlung mit W. sehr stark auf und l. sich zuletzt, wobei aber Zers. eintritt, indem sich Cellulosehydrat ausscheidet und Prodd. der Einw. von Ätznatron auf CS_2 gebildet werden. Es scheint, daſs den Thiocarbonaten der Cellulose die allgemeine Formel $CS{<}^{OX}_{SNa}$ zukommt, worin X einen Cellulose- oder Alkalicelluloserest vorstellt. Die Lsgg. der Thiocarbonate der Cellulose sind äuſserst zähe und scheinen wegen ihrer Eigenschaft, Cellulose auszuscheiden, ausgedehnter Anwendung fähig zu sein. (London Chem. Soc. [20/4.*]; Chem. News **67**. 236. 19/5.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1090—97. 15/5. [24/4.].) BODLÄNDER.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **C. Beadle**, *Thioderivate der Cellulose.* Zu dem (in vorst. Ref.) besprochenen Auszuge aus der Arbeit ist nach der hier vorliegenden ausführlicheren Mitteilung noch folgendes nachzutragen. Die bisher bekannten Lösungsmittel für Cellulose, namentlich konz. Chlorzinklsg. und ammoniakalische Kupferoxydlsg. wirken chemisch auf die Cellulose, indem basische Hydroxyle derselben sich mit dem sauren Bestandteil verbinden. Ähnlich vollzieht sich auch die gleichzeitige Einw. von Natronlauge und CS_2 auf Cellulose. Es entsteht dabei ein Produkt, welches bei allmählichem Zusatz von W. erst stark quillt und dann vollständig in Lsg. geht. Aus der Lsg. kann das dabei entstehende Derivat der Cellulose durch Kochsalz oder durch A. gefällt werden. Abfiltriert und durch 13%ige Kochsalzlsg. oder durch 65%igen A. ausgewaschen, geht es wieder in Lsg. und bildet dann eine sehr zähe Fl., die durch langes Stehen oder durch Erwärmung oder durch Säuren oder Alkalien koaguliert werden kann. Hierbei findet eine Dissociation der Verb. statt, und reine Cellulose scheidet sich aus, die aber vielleicht mit der ursprünglich angewandten Cellulose nicht identisch, sondern ein *Hydrat* derselben von der Formel $2C_{12}H_{20}O_{10}.H_2O$ ist.

Das durch die Einw. von Natronlauge und CS_2 auf Cellulose hergestellte Prod. hat ein immer gleiches Verhältnis von $CS_2 : Na_2O$, wie oft man es auch durch Lösen in W. und Ausfällen durch A. oder Kochsalz reinigt; aber allmählich sinkt das Verhältnis von Cellulose zu Na_2O, resp. CS_2 von 100 : 40 auf 100 : 10 und 100 : 4,5.

Daraus ergiebt sich für das Produkt die Formel $CS<^{O(XONa)}_{SNa}$ eines Natriumsalzes der *Alkalicellulosexanthinsäure*. Das Radikal X ist in den verschiedenen Präparaten verschieden grofs und besteht aus einem Rest der Cellulose oder verschiedener Polymeren derselben. Jod fällt aus den Lgg. der verschiedenen Präparate Ndd., die sich in Alkalien lösen und vielleicht nach dem Schema entstanden sind:

$$CS<^{OX}_{SNa} + {}^{XO}_{NaS}>CS + J_2 = 2NaJ + CS<^{OX\ XO}_{S\text{——}S}>SC.$$

Die Natriumatome in den Alkalicelluloseresten werden gleichfalls durch das Jod eliminiert, und deswegen treten nicht die Gruppen XONa in die Rk. ein. Mit Metallsalzen giebt die Lsg. der durch Na_2O und CS_2 aus Cellulose erhaltenen Präparate unl. farbige Ndd. — Die Bildung der Cellulosethiocarbonsäure macht die Existenz von CO_2-Äthern der Cellulose wahrscheinlich, denen eine wichtige, physiologische Bedeutung zukommen kann. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 295—305. 20/5.; J. Chem. Soc. London **63**. 837—45.) BODLÄNDER.

Augustus E. Dixon, *Einwirkung von Thioharnstoff auf einige Haloidderivate von Fettsäuren*. Erwärmt man Thioharnstoff mit Dichloressigsäure für sich oder in wss. oder alkoh. Lsg., so entwickelt sich HCl, und S und Thiohydantoinsäure scheiden sich aus, während sich aus der Lsg. beim Verdunsten rhombische Krystalle von *salzsaurem Thiohydantoin* absetzen. Die Bildung des letzteren erfolgt wahrscheinlich durch die Reaktion:

$$2CSN_2H_4 + CHCl_2.CO_2H = NH:C<^{S\text{——}CH_2}_{NH.CO.HCl} + HCl + S + H_2O + CH.NH_2.$$

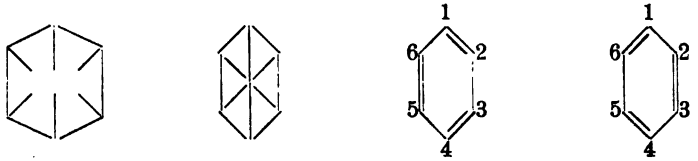
Wird Trichloressigsäure angewandt, so tritt vollständige Zers. ein zu CO_2, HCl, H_2S, S und Chlf. Trichloressigsäureäthyläther übt in sd., alkoh. Lsg. keine Wirkung aus. α-Monochlor- oder α-Monobrompropionsäure reagieren mit Thioharnstoff leicht unter Bildung von HCl oder HBr und *Methylthiohydantoin*, $NH:C<^{S\text{——}CH.CH_3}_{NH.CO}$. Das letztere krystallisiert aus A. in glänzenden, glashellen Säulen und schm. bei 205—206° unter Zers. Weder durch Behandlung mit Silbersalzen, noch mit alkal. Bleilsg. wird ihm der Schwefel entzogen. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht *Methylthioglykolsäure*, beim Kochen mit HCl Chlorammonium nebst einer in Nadeln krystallisierenden Substanz. Diese wurde nicht in reinem Zustande erhalten, mufs aber nach der Art ihrer Entstehung und Zers. unter Bildung von Methylthioglykolsäure *β-Methyldioxythiazol*, $CO<^{NH.CO}_{S\text{——}CH.CH_3}$, sein. (London Chem. Soc. [20/4.*]; Chem. News **67**. 238—39. 19/5.; J. Chem. Soc. London **63**. 815—21.) BODLÄNDER.

A. Kossel, *Nucleïnsäuren*. Vf. hat es früher (**93**. I. 787) für möglich erklärt, dafs bei den Unterss. von HORBACZEWSKI über die Bildung von Harnsäure aus Nucleïn (**89**. II. 869; **91**. II. 552) eine Verwechslung dieser Säure mit Xanthin vorgelegen haben könne. Diese Zweifel sind indes, wie Vf. hervorhebt, durch eine bereits erschienene Nachuntersuchung von HORBACZEWSKI (**93**. I. 787) beseitigt worden. Für weitere Unterss. hebt aber Vf. ausdrücklich hervor, dafs solchen eine Beweiskraft nur dann innewohnt, wenn auf die Trennung von Harnsäure u. Xanthin (vgl. WULFF **93**. I. 801) Rücksicht genommen wird, oder wenn die Harnsäure durch Analysen in der Weise charakterisiert wird, wie HORBACZEWSKI dies nachträglich gethan hat. (DU BOIS-REYMOND's Arch. 1893. 380. 25/5. [17/3.*].) SACHSSE.

W. Marckwald, *Über die Konstitution der Ringsysteme*. Hinsichtlich der Konstitution des Benzols wurde weder von BAEYER, noch von ZINCKE ein Beweis gegen die KEKULÉ'sche Formel erbracht, dagegen besonders von diesen Forschern für zahl-

reiche vom Bzl. abgeleitete Verbb. das Vorhandensein von Äthylenverbb. im Sechsring sicher festgestellt. Vf. sucht die KEKULÉ'sche Benzolformel durch neue Gründe zu stützen und besonders nachzuweisen, daſs diese Formel den in polycyklischen Systemen (Naphtalin etc.) enthaltenen Benzolringen zu Grunde gelegt werden muſs. In der BAEYER'schen zentrischen Formel (I) u. in der CLAUS'schen Diagonalformel (II) sind alle Orthostellungen unbedingt einander gleich, während in der KEKULÉ'schen Formel dieses nur so lange gilt, als die Kohlenstoffe des Kernes frei oszillieren können, und daher dieselbe graphisch beide Schemata (III u. IV) in sich vereinigt.

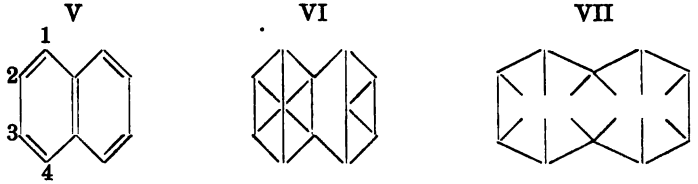
I II III IV



Bei aufgehobener Oszillation sind die doppelten Bindungen festgelegt, was eintritt, sobald eine o-Stellung im Bzl. derart besetzt ist, daſs durch die Substituenten die mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatome des Kerns an der freien Oszillation behindert werden, wie z. B. im Naphtalin und Chinolin.

In der Naphtalinformel (V) nach der KEKULÉ'schen Hypothese (nach ERLENMEYER-GRÄBE) müssen die o-Stellungen 1,2 und 3,4 völlig von der o-Stellung 2,3 verschieden sein, während nach der CLAUS'schen (VI) und der BAMBERGER'schen (VII) Naphtalinformel ein Unterschied in den verschiedenen Orthostellungen nicht besteht, und diese sich nur der Lage nach unterscheiden.

V VI VII



Das Gleiche läſst sich für das Chinolin entwickeln. In Übereinstimmung hiermit stehen folgende Thatsachen:

1. SKRAUP erhielt zum Teil in Gemeinschaft mit VORTMANN aus dem m- und p-Phenylendiamin nur die Phenantroline und nicht isomere Körper von anthracenartiger Natur, deren Bildung durch die KEKULÉ'sche Formel der beiden Diamine ausgeschlossen ist, da die Lage der doppelten Bindungen die Anlagerung der Pyridinringe nur in einer Richtung zuläſst. Die CLAUS'sche und die zentrische Formel würden die Bildung von Anthracolinen gestatten.

2. β-Naphtylamin u. seine Homologen liefern nach SKRAUP nur β-Naphtochinoline der Form (VIII).

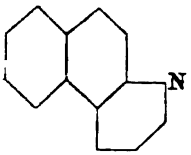
3. Selbst bei $\alpha_1\beta_1$-Bromnaphtylamin und $\alpha_1\beta_1$-Nitronaphtylamin vollzieht sich die Chinolinsynthese nicht nach dem β_2-Kohlenstoffatom, sondern es resultiert nach LELLMANN u. SCHMIDT (**88**. 107) unter Abspaltung von HBr, resp. salpetriger Säure das SKRAUP'sche β-Naphtochinolin.

4. Zum Nachweis, daſs die Chinolinringbildung überhaupt nicht zu anthracenartig konstituierten Körpern führt, unterwarf Vf. das p-Xylylendiamin (IX) der SKRAUP'schen Rk. und erhielt nur das p-Amidodimethylchinolin (X), während aus dem m- und p-Phenylendiamin nur die Phenanthroline gebildet werden.

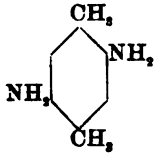
5. Auch m-Amidochinoline widersetzen sich bei besetzter Orthostellung der Anlagerung eines zweiten Pyridinringes.

Die Toluylendiaminsulfosäure (XI) u. die analog konstituierte Carbonsäure (XII) werden durch die SKRAUP'sche und DÖBNER-MILLER'sche (mit Paraldehyd und Salzsäure) Reaktion nur in die Amidochinolin-, resp. Amidochinaldinderivate (XIII, XIV, XV, XVI) übergeführt.

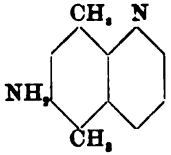
VIII



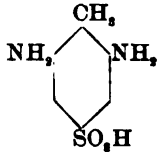
IX



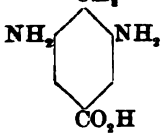
X



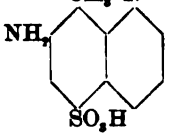
XI



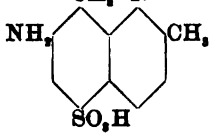
XII



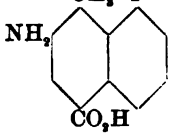
XIII



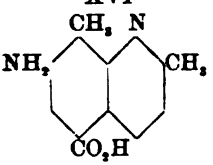
XIV



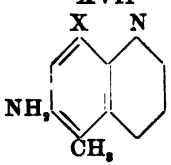
XV



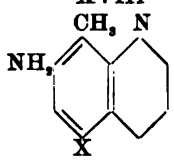
XVI



XVII



XVIII



Diese Thatsachen werden dadurch erklärt, daſs den genannten substituierten Amidochinolinen die sich aus der KEKULÉ'schen Benzoltheorie ergebenden Formeln (XVII, resp. XVIII) zukommen, in welchen zwischen dem m- u. p-Kohlenstoffatom die zur Pyridinbildung erforderliche doppelte Bindung fehlt.

Vf. bespricht nun die Einwendungen, welche gemacht werden können, um auch auf der Grundlage der CLAUS'schen oder der zentrischen Formel das erörterte Gesetz zu erklären, und kommt zum Schluſs, daſs eine Reihe von Thatsachen nur mit der KEKULÉ'schen Benzoltheorie u. den sich aus ihr ergebenden Naphtalin- u. Chinolinformeln vereinbar ist, und daſs Parabindungen in Benzolderivaten durch jene Thatsachen sehr unwahrscheinlich gemacht werden.

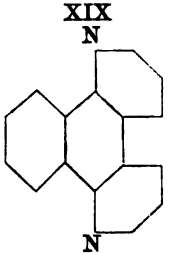
A. *Über Derivate der Toluylendiaminsulfosäure* (in Gemeinschaft mit **L. Berndt**). Dinitrotoluolsulfosäure, $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2^{2.6}(SO_3H)^4$ (SCHWANERT), wird durch Schwefelammonium zu Amidonitrotoluolsulfosäure, $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)^2(SO_3H)^4(NH_2)^6$ (feine Nadeln, ll. in h. W., wl. in k. W.; zerlegt unvollkommen Carbonate; giebt krystallisierende Salze) und diese mittels Zinn u. Salzsäure zu *Diamidotoluolsulfosäure* (XI), $C_6H_2(CH_3)^1(NH_2)_2^{2.6}SO_3H$ (SCHWANERT) reduziert. Letztere liefert: 1. *o-Methyl-m-amidochinolin-ana-sulfosäure* (XIII), $C_{10}H_{10}N_2SO_3 + H_2O$ (gelbrote Nadeln aus h. W.; ll. in h. W., wl. in k. W.), mittels der SKRAUP'schen Rk.; Salze derselben: a. *Na-Salz*, $C_{10}H_9N_2SO_3Na$, hellgelbe Nadeln; b. *Ca-Salz*, gelbe, leicht l. Nadeln. — 2. *o-Methyl-m-amidochinaldin-ana-sulfosäure* (XIV), $C_{11}H_{12}N_2SO_3 + H_2O$ (hellgelbe, derbe Nadeln aus h. W., beim Erhitzen mit Fe_2Cl_6 tief braun), mittels der DÖBNER-MILLER'schen Synthese. — Salze: a. *K-Salz*, $C_{11}H_{11}N_2SO_3K$, gelbbraune, in W. ll. Nadeln; b. *Ba-Salz* mit $4H_2O$, weiſse Nadeln, swl. in h. W.; c. *Ag-Salz*, helbgelbe Nadeln. — Diese Chinolin- u. Chinaldinderivate werden bei wiederholter Behandlung mittels Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure, resp. mittels Paraldehyd und Salzsäure unverändert wiedergewonnen.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

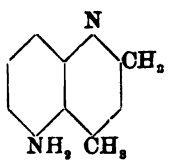
B. *Über Derivate der Toluylendiamincarbonsäure* (in Gemeinschaft mit **M. Busse**). Durch Reduktion der Dinitrotoluylsäure, $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2^{2.6}(CO_2H)^4$ mittels Zinn und Salzsäure resultiert die *Diamidotoluylsäure* (XII), $C_9H_{10}N_2O_2 + H_2O$ (Verff. CLAUS, JOACHIM, BEYSEN), welche führt zu: 1. *o-Methyl-m-amidochinolin-ana-carbonsäure* (XV), $C_{11}H_{10}N_2O_2 + 1{,}5H_2O$ (Z. gegen 270°, schwefelgelbe Krystalle aus h. W. oder verd. Essigsäure), mittels der SKRAUP'schen Synthese, bildet sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze, z. B. das *Chlorid* $C_{11}H_{10}N_2O_2.HCl$ (hellgelbe Krystalle), giebt mit Essigsäureanhydrid die *Acetamidoverbindung* $C_{13}H_{12}N_2O_3$ (F. über 300°, hellgraue, pulverige Kryställchen) und wird durch Erhitzen in CO_2 und *m-Amido-o-methylchinolin*, $C_{10}H_{10}N_2$ (F. 129°, weiße Prismen aus verd. A.), gespalten. — 2. *m-Amido-o-methylchinaldin-ana-carbonsäure* (XVI), $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (goldgelbe Kryställchen aus verd. Essigs., ll. in Eg., wl. in A., Ä., Bzl.), mittels Paraldehyd u. konz. Salzsäure, giebt schön krystallisierende Salze, z. B. $C_{12}H_{12}N_2O_2.HCl$ (etwas rotstichige, in W. ll. Nadeln), ferner die *Acetamidoverbindung*, $C_{14}H_{14}N_2O_3$ (hellgraue Nädelchen, zll. in sd. Eg.) und wird durch Erhitzen in nicht glatter Weise in CO_2 u. *m-Amido-o-methylchinaldin*, $C_{11}H_{12}N_2$ (F. 104°, weiße Spieße, l. in h. W.) gespalten.

C. *Über das Benzo-p-phenantrolin*, $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin, mit Nitrobenzol, Glycerin u. konz. Schwefelsäure erhitzt, liefert *Benzo-p-phenantrolin* (XIX), $C_{16}H_{10}N_2$ (F. 160°, Tafeln oder Nadeln aus A.; mikr. Nädelchen aus h. W., ll. in Chlf.), eine Verb. von stark basischem Charakter, deren Salze jedoch durch sehr viel W. teilweise zersetzt werden. — Salze derselben: 1. *Nitrat*, $C_{16}H_{10}N_2.HNO_3$ (schwach bräunliche Nädelchen, ll. in h. W.). — 2. *Platindoppelsalz*, $C_{16}H_{10}N_2.H_2PtCl_6$, gelber körnig krystallinischer Nd. etc.

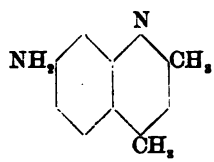
XIX



XX



oder



D. *Zur Kenntnis der Baeyer'schen Chinolinsynthese* (in Gemeinschaft mit **C. Schmidt**). 1. Aus p-Phenylendiamin und Acetylaceton bei 120° erhaltenes *p-Phenylendiimidopropylmethylketon*, $C_{16}H_{20}N_2O_2$ (F. 175°, gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A.), konnte nicht zu einem Chinolinderivat kondensiert werden. Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 100° bewirkte Spaltung in p-Phenylendiamin und Aceton. 2. *m-Phenylendiimidopropylmethylketon*, $C_{16}H_{20}N_2O_2$ (F. 135°, hellgelbe Spieße, ll. in A., Ä., Eg.), liefert beim Erhitzen (100°) mit konz. H_2SO_4 oder bequemer beim Kochen (einige Stdn.) mit Eg. *Amido-αγ-dimethylchinolin* (XX), $C_{11}H_{12}N_2 + 2H_2O$ (F. gegen 94—100°; gelbe Nadeln aus der wss. Lsg. des Sulfats mittels KOH, wasserfrei ein gelbes Öl vom K. über 300°), unter Abspaltung von Acetylaceton. — Derivate: a. *Chlorid*, $C_{11}H_{12}N_2.HCl$, krystallinisch; b. *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$, rote, wl. Nadeln; c. *Pikrat*, gelbe Nadeln vom F. 215—217°; d. *Acetamidoverb.*, $C_{11}H_{11}N_2.OC_2H_3$ (F. 212°, schwach gelbliche Nadeln aus verd. A., stark basisch); e. *Phenyl-αγ-dimethylchinolylthioharnstoff*, $C_6H_5NH—CS—NHC_{11}H_{10}N$ (F. 173—174°, sintert bei 147°, gelbes Krystallpulver, ll. in Ä., h. A., wl in k. A.), mittels Phenylsenföls; f. *p-Tolyl-αγ-dimethylchinolylthioharnstoff*, $C_7H_7NH—CS—NHC_{11}H_{10}N$ (F. 142°, schwache Base, wie die vorhergehende Verb.), mittels p-Tolylsenföl, lagert nach der BAEYER'schen Methode keinen Pyridinring mehr an, dagegen aber nach der SKRAUP'schen Rk. unter Bildung von g. *αγ-Dimethylphenantrolin*,

$C_{14}H_{12}N_2$ (F. 106—107°, weiße Krystalle aus Lg., ll. in A., h. Lg.). *Pikrat* desselben, $C_{14}H_{12}N_2.C_6H_3N_3O_7$ (Z. 230°, gelbe, glänzende Blättchen aus h. A.). In einer Nachschrift bemerkt Vf., daſs sich ähnliche Betrachtungen wie bei dem Benzol auf den Pyridinring selbst u. den im Chinolin enthaltenen stickstoffhaltigen Ring ausdehnen lassen. Wie erwartet, entsteht aus dem γ-Amidochinaldin nach dem SKRAUP'schen Verf. eine Verb., welche zwei Pyridinringe enthält, denen zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich sind. — Die Unters. wird fortgesetzt. (LIEBIG's Ann. **274**. 331—76. 7/4. [7/2.] Berlin. II. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Arthur A. Noyes und **Arthur A. Clement**, *Über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in Schwefelsäurelösung.* Verss. und Ergebnisse sind im wesentlichen wie bei GATTERMANN und KOPPERT (**93**. I. 518), doch setzten Vff. der Schwefelsäure gar kein Wasser zu und erhielten deshalb statt p-Amidophenol dessen Sulfonsäure. Während p-Amidophenol ein ausgezeichneter photographischer Entwickler ist, (Rodinal) wirkt die Sulfosäure nur langsam und schwach. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 990—92. 15/5. [20/4.] Boston. Massachusetts Institute of Technolog.) WAGNER.

A. Töhl und **R. Eckel**, *Reaktionen des Jodmesitylens.* Konz. H_2SO_4 bildet *Dijodmesitylen*, $C_6H(CH_3)_2J_2$, Nadeln aus h. A., F. 82—83°, und Mesitylensulfosäure, rauch. H_2SO_4 *Trijodmesitylen*, $C_6(CH_3)_2J_3$, Prismen aus Bzl., F. 208°, letztere Prodd. entstehen auch aus Dijodmesitylen durch rauch. H_2SO_4. Schwefelsäureanhydrid bildet aus Jod- und Dijodmesitylen *Jodmesitylensulfosäure*, $Ba[C_6H(CH_3)_2JSO_3]_2 + H_2O$, Blätter, $Pb[C_6H(CH_3)_2JSO_3]_2$, Krystalle aus sd. A., Amid, $C_6H(CH_3)_2J.SO_2NH_2$, Nadeln, F. 156°. — Salpetersäure bildet aus Jodmesitylen das *Dinitrojodmesitylen*, $C_6(CH_3)_2J(NO_2)_2$, F. 205—206°, aus Dijodmesitylen des *Nitrodijodmesitylen*, $C_6(CH_3)_2J_2NO_2$, Nadeln aus A., F. 183°. *Trijodmesitylen* wird durch rauch. HNO_3 allmählich in Nitrodijod- und Dinitrojodmesitylen übergeführt. — Schwefelsäurechlorhydrin führt Jod und Dijodmesitylen in *Trichlormesitylen* über, $C_6(CH_3)_2Cl_2$, Nadeln aus A., F. 205°, ebenso wirkt Chlor, als Zwischenprodukte entstehen *Dichlorjodmesitylen*, F. 183°, und *Chlordijodmesitylen*, F. 167°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1099—1104. 15/5. [5/5.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Töhl und **E. Bauch**, *Über das aus Jodmetaxylol durch Schwefelsäure entstehende Dijodxylol und dessen Verhalten gegen Schwefelsäure.* Da mit Jodmethyl u. Natrium Durol entsteht, hat das *Dijodxylol* die Formel $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(J)_2^{4,6}$. Aus der *Jodxylolsulfonsäure* wurde noch bereitet (vgl. **90**. II. 871) $C_6H_2(CH_3)_2JSO_3Na + 2H_2O$, Nadeln, zll. in W. und A., Chlorid, F. 74°; Amid, F. 176°; Anilid, F. 153°. Rauch. H_2SO_4 verwandelt Dijodxylol in *Tetrajodxylol*, $C_6J_4(CH_3)_2^{1,3}$, Nadeln aus h. Eisessig, F. 128°, und *Dijodxylolsulfosäure*, $C_6H(CH_3)_2J_2.SO_3Na + 2H_2O$, Nadeln; $[C_6H(CH_3)_2J_2SO_3]_2Ba$, mkr. Nadeln aus h. W., Chlorid, F. 85—87°, Amid, F. 242—245° unter Zers. Bei der Reduktion des Na-Salzes entsteht 1-3-4-m-Xylolsulfosäure, bei der Sulfurierung hat also Verschiebung der Jodatome stattgefunden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1105—8. 15/5. [5/5.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Genvresse, *Synthesen mit Chloraluminium.* Bei der Darst. von normalem *Propylbenzol*, aus normalem Propylchlorid und Bzl. in Ggw. von Chloraluminium hat man nur das Isopropylderivat erhalten. Da KEKULÉ gezeigt hat, daſs das Propylchlorid sich bei Ggw. von Choraluminium in Isopropylchlorid umwandelt, so erklärte man dieses Resultat durch die Annahme, daſs Propylchlorid $CH_3.CH_2.CH_2Cl$ zuerst unter Austritt von HCl sich in Propylen $CH_3—CH{=}CH_2$ verwandelt, das sich mit HCl verbindend Isopropylchlorid, $CH_3.CHCl.CH_3$, giebt. Vf. hat gezeigt, daſs bei Behandlung des normalen Propylbromids mit Toluol und Chloraluminium man gleichzeitig normales *Propyltoluol* und *Isopropyltoluol* erhält, und er hat daher untersucht, ob man analoge Resultate erhält, wenn man statt Toluol das Benzol anwendet. Vf.

brachte in einem mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Ballon 700 g krystallisiertes, thiophenfreies Bzl. und 40 g Chloraluminium. Sobald das Bzl. siedete, wurden nach und nach 500 g normales Propylbromid zugesetzt. Bei der fraktionierten Destillation des Produktes wurden zwei Hauptfraktionen erhalten, von denen die eine zwischen 151—152,5°, die andere zwischen 157—158° destillierte. Da das Isopropylbenzol bei 152,5°, das normale Propylbenzol bei 157° sd., so war danach das Vorhandensein beider Propylbenzole wahrscheinlich, und wurde auch durch die Darst. von Allylbenzol, die nur aus dem normalen Propylbenzol möglich ist, bestätigt. Man kann also gleichzeitig die normale u. die Isoverbindung erhalten. (C. r. **116**. 1065—67. [8/5.*].)

SACHSSE.

P. Genvresse, *Substituierte Benzole. Propylbenzol*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$, wurde nach der Methode von FITTIG durch Einw. von Na auf ein Gemisch von Monobrombenzol und Propylbromid dargestellt. Seine Verbrennungswärme bei konstantem Volum ist 1246,9 Cal., bei konstantem Druck 1248,6 Cal. Hieraus folgt die Bildungswärme aus den Elementen +14,1 Cal. Vf. liefs auf dieses Propylbenzol Chlor einwirken, indem er zu dessen Dampf nach u. nach Chlor zutreten liefs, eine Operation, die sich in gewünschter Weise leicht mit dem jetzt im Handel vorkommenden flüssigen Chlor ausführen läfst. Das Produkt war ein bei 208—210° sd., fl. Körper $C_9H_{11}Cl$. Dasselbe ist ein Gemisch von zwei in der Seitenkette chlorierten Propylbenzolen, von denen das eine durch Erhitzen mit kohlensaurem Kali in Allylbenzol umgewandelt wird, während das andere dadurch nicht angegriffen wird, wohl aber durch alkoh. Kali. Die Formeln beider Monochlorpropylbenzole sind $C_6H_5.CH_2.CHCl.CH_3$ und $C_6H_5.CHCl.CH_2.CH_3$. Die Formel des Allylbenzols ist $C_6H_5—CH=CH—CH_3$.

Isopropylbenzol oder *Methoäthylbenzol*, $C_6H_5—CH=(CH_3)_2$. Die Verbrennungswärme bei konstantem Vol. ist 1248 Cal., bei konstantem Druck 1249,9 Cal., woraus 17,2 Cal. als Bildungswärme aus den Elementen folgt. Die Verbrennungswärme des Isopropylbenzols liegt also der des normalen Propylbenzols sehr nahe. Durch Einw. von Chlor auf Isopropylbenzol erhielt Vf. ein im Kerne gechlortes Produkt, das bei Oxydation mit Permanganat in alkal. Lsg. p-Chlorbenzoësäure lieferte. *Diisopropylbenzol* oder *Dimethoäthylbenzol*, 1,3 $C_6H_4=[CH=(CH_3)_2]_2$, wurde bei der Darst. des Isopropylbenzols als Nebenprodukt erhalten. Bei Oxydation mit alkal. Permanganatlsg. erhält man daraus Isophtalsäure.

Propyltoluole. Normales Propyltoluol oder *Methylpropylbenzol* 1,3. Farblose Fl., die bei 178—180° sd. Die Verbrennungswärme bei konstantem Vol. ist 1404,2 Cal., bei konstantem Druck 1406,1 Cal. *Isopropyltoluol* oder *Methylmethoäthylbenzol* 1,3. Die Verbrennungswärme ist 1407,25 Cal. bei konstantem Vol. und 1410,1 Cal. bei konstantem Druck, woraus 9,9 Cal. als Bildungswärme aus den Elementen folgt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 219—27. 5/5.)

SACHSSE.

Aug. Lumière und **A. Seyewetz**, *Einwirkung von Natriumsulfit auf Amidophenolsalze.* Die Amidophenole sind aus ihren Salzen schwer zu isolieren, wegen der Leichtigkeit, mit der sie bei der Abscheidung durch ein Alkali oder alkal. Carbonat O aus der Luft aufnehmen. Noch schwieriger ist die Isolierung der Diamido- und Triamidophenole auf diese Weise. Vff. konnten mehrere Amidophenole rein abscheiden, indem sie zur Zers. der Salze einen Körper von schwach alkal. Eigenschaften, das neutrale Na-Sulfit anwandten, das die Oxydation der entstandenen Base verhinderte. Diese Rk. läfst sich indes nur benutzen, wenn das Amidophenol in wss. Lsgg. von Na-Sulfit wl. ist, und wenn seine Basizität hinreichend schwach ist, um sich nicht mit SO_2 zu verbinden. Anderenfalls bildet sich das Sulfit der Base wie bei dem Triamidophenol. Vff. haben die Rk. auf *p-Amidophenol* (1,4), *Diamidophenol* (1,2,4) und *Triamidophenol* (1,2,4,6) angewandt, die als photographische Entwickler wichtig geworden sind. Behandelt man eine konz. Lsg. des Chlorhydrats von

p-Amidophenol mit überschüssiger, gesättigter Na-Sulfitlsg., so fallen augenblicklich weiſse Krystallflitter aus, die bei 184° schm. u. alle Eigenschaften des p-Amidophenols haben. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{NH_2.HCl}_{OH} + Na_2SO_3 = C_6H_4{<}^{NH_2}_{OH} + NaCl + NaHSO_3.$$

Wendet man äquimolekulare Mengen des Chlorhydrats und Na-Sulfits in k., gesättigter, wss. Lsg. an, so erhält man die theoretische Ausbeute. So dargestellt ist die Base anfangs ganz weiſs, schwärzt sich aber an der Luft. Man kann ein ganz haltbares Präparat darstellen, wenn man zur Fällung und Auswaschung der gefällten Substanz Na-Sulfit mit gegen Phenolphtaleïn schwach saurer Rk. anwendet, dann den Nd. auf einem Filter sammelt und auf einer porösen Unterlage und bei 40—50° trocknet.

Da das *Diamidophenol* in Lsgg. von Na-Sulfit ziemlich l. ist, so muſs man eine ganz gesättigte Lsg. des Sulfits anwenden, die selbst noch einige nicht gelöste Krystalle enthält. Das Diamidophenol ist an der Luft sehr veränderlich und schm. unter Zers. bei 78—80°. Die Analyse konnte wegen dieser leichten Veränderlichkeit nicht ausgeführt werden. Alle Lsgg. färben sich an der Luft rotbraun, namentlich die wss. Lsg. in Alkalien. Die wss. Lsg. färbt sich auf Zusatz von Kali dunkelrot an der Luft und mit Ammoniak indigoblau.

Setzt man zu einer konz. Lsg. des Chlorhydrats von *Triamidophenol* einen Überschuſs von gesättigter Na-Sulfitlsg., so bildet sich nach einigen Minuten ein weiſser Nd., der mit k. W. ausgewaschen u. schlieſslich bei 40—50° getrocknet werden kann. Die weiſsen Flitter dieser Substanz schm. bei 120—121° unter Entw. von SO_2, und sie entwickeln auch SO_2 mit Säuren. Hieraus folgt, daſs ein Sulfit der Base vorliegt, und die Analyse bestätigte die Formel $C_6H_3(NH_2)_3.OH.H_2SO_3$. (C. r. **116**. 1202—5. [23/5.*].) SACHSSE.

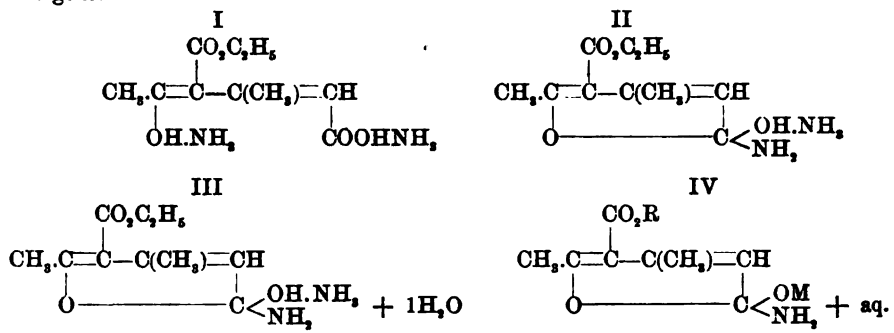
Otto N. Witt und **F. Mayer**, *Über Axoderivate des Brenzkatechins.* Diazochloride wirken auf Brenzkatechin sowohl direkt bei passender Wahl des Lösungsmittels, als indirekt bei Verwendung des Monobenzoats. Auch Hydrochinon liefert, worüber nähere Mitteilung folgt, Azoverbb. Beschrieben sind *Anilinazobrenzkatechin*, $C_6H_3(OH)_2.N:N.C_6H_5$, entsteht leicht in alkoh. Lsg., F. 165°, es kommen drei Modifikationen vor; *p-Toluidinazobrenzkatechin*, $C_{13}H_{12}N_2O_2$, kupferrote Blättchen, F. 175° unter Zers., *p-Nitranilinazobrenzkatechin*, rote Krusten, Diacetat, $C_{16}H_{13}N_3O_6$, orangerote Nadeln aus Methylalkohol, F. 126—127°; Na-Salz des *Sulfanilsäureazobrenzkatechins*, $C_{12}H_8N_2SO_5Na$, graugelbe Schuppen; *Brenzkatechinmonobenzoat*, $C_6H_4(OH)(OCO.C_6H_5)$, Nädelchen, F. 130—131°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1072—76. 15/5. [27/4.] Charlottenburg. Techn. Hochsch.) WAGNER.

J. T. Hewitt, *Citraconfluorescein.* Vf. hat die Unters. dieses von ihm durch Kondensation von Citraconsäureanhydrid mit Resorcin erhaltenen Körpers (vgl. **91**. I. 973) fortgesetzt, nur daſs er jetzt zur Ausführung der Kondensation Zinkchlorid statt Schwefelsäure anwendet. Das Citraconfluorescein bildet ein rotbraunes, krystallinisches Pulver von der Zus. $C_{17}H_{12}O_5$, das nicht schm., sondern bei 230—240° verkohlt. Es ist in Alkalien und Lsgg. von Alkalicarbonaten l., wird aber daraus schon durch CO_2 teilweise gefällt. Mit Ammoniak behandelt, bleibt das Citraconfluorescein unverändert. Das *Natriumcitraconfluorescein*, durch Verdampfen einer Lsg. von 1 Mol. Citraconfluorescein mit 2 Mol. Natron erhalten und von der Zus. $Na_2C_{17}H_{10}O_5$, bildet ein glänzendes braunes Häutchen, ll. in W., dessen Lsg., namentlich wenn verdünnt, eine glänzende grüne Fluoreszenz zeigt. Das *Kaliumcitraconfluorescein* wird in ähnlicher Weise erhalten. Den *Methyläther*, $C_{17}H_{10}O_5(CH_3)_2$, kann man darstellen durch Erwärmung einer Lsg. von Citraconfluorescein und Ätzkali in Methyl-

alkohol mit Methyljodid. Derselbe bildet ein blaſsgelbes, amorphes Pulver. *Acetylcitraconfluoresceïn*, $C_{17}H_{10}O_5(CH_3.CO)_2$, wird durch Acetylierung mit Acetychlorid oder mit Essigsäureanhydrid gewonnen und bildet ein fast farbloses, krystallinisches Pulver. *Benzoylcitraconfluoresceïn*, $C_{17}H_{10}O_5(C_6H_5.CO)_2$, wird nach der BAUMANN'schen Methode durch Schütteln einer Lsg. des Citraconfluoresceïns in verd. Sodalsg. mit Benzoylchlorid dargestellt.

Läſst man auf die Lsg. des Citraconfluoresceïns in Eg. Brom einwirken, so erhält man das *Tetrabromcitraconfluoresceïn*, dessen Analyse besser auf die Formel $C_{17}H_{10}Br_4O_5$ als auf $C_{17}H_8Br_4O_5$ stimmt. Es bildet ein dunkelrotes, krystallinisches Pulver, dessen Lsg. in A. ebenfalls rot ist, während die Lsg. in Alkalien u. Ammoniak prachtvoll hochrot aussieht und dunkelgrüne Fluoreszenz zeigt. Mit Metallsalzlsgg. giebt die Lsg. des Bromids in Ammoniak zum Teil Ndd. Salpetersäure giebt mit Citraconfluoresceïn leicht *Dinitrocitraconfluoresceïn*, $C_{17}H_{10}O_5(NO_2)_2$, ein dunkelrotes, krystallinisches Pulver, das mit Ammoniak das Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_{17}H_8(NO_2)_2O_5$ giebt und auch mit Metallen sich verbinden kann. (J. Chem. Soc. London **53**. 677—84. Mai.) SACHSSE.

Wilhelm Kerp, *Zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf das Mesitenlakton u. seine Derivate.* In der Abhdlg.: „Beiträge zur Kenntnis des Mesitenlaktons und der Isodehydracetsäure" kommen ANSCHÜTZ, BENDIX und KERP (**90**. II. 942) hinsichtlich der Konstitution der von HANTZSCH als basisches Ammoniumsalz der Oxymesitendicarbonäthersäure (I) angesprochenen Verb. zu einer anderen Auffassung. Durch Einw. von Ammoniak auf den Isodehydracetsäureester entsteht nach diesen Autoren das Salz (II), welches durch Wasser in das Salz (III), „obiges basisches" übergeht:



Hinsichtlich der ersten Einw. von trockenem Ammoniak auf den in trockenem Alkoholäther gelösten Isodehydracetsäureester kann diese nur als einfacher Additionsvorgang unter Beibehaltung der Laktonschlieſsung und Bildung des Körpers (II) aufgefaſst werden, da sonst entweder das Amid der Oxysäure oder die Amidosäure entstehen müſste, was nicht der Fall ist.

Ob dem Körper, welcher aus diesem ursprünglichen Ammoniakadditionsprodukt beim Auflösen in W. durch Aufnahme von 1 Mol. W. resultiert, die Formel (I) oder (III) zukommt, konnte wegen der Leichtzersetzlichkeit der Verbb. nicht sicher entschieden werden, jedoch erscheint die Formel (III) als sehr wahrscheinlich.

Gründe hierfür sind: a. Die Salze entstehen durch Austausch von 1 Äquivalent Ammoniak gegen 1 Äquivalent Metall, enthalten daher noch Stickstoff und W. als Krystallwasser. Solche Salze der *Mesitencarbaminäthersäure* von der allgemeinen Formel (IV) sind: 1. Sehr unbeständige *Kupfer-* und *Silbersalze*, erhalten als Ndd. mittels der betr. Metallsalzlsgg. und der wss. Lsg. von mesitencarbaminäthersaurem Ammoniak. — 2. *Bleisalze*, $(C_9H_{12}O_4N)_2Pb + H_2O$ (Salz der Mesitencarbaminmethyl-

äthersäure) und $(C_{10}H_{14}O_4N)_2Pb + H_2O$ (Salz der Äthyläthersäure), weiſse, mkr. Nädelchen, recht beständig. — 3. *Kadmiumsalz*, $(C_9H_{12}O_4N)_2Cd + 3H_2O$ (weiſse Nadeln, recht beständig), mittels Kadmiumsulfat. Aus den Bleisalzen (suspendiert in trockenem Ä.) wurden mittels Schwefelwasserstoff (trocken) die *Mesitencarbaminmethyläthersäure*, $C_9H_{13}O_4N$ (F. 92° unter NH_3-Abspaltung, durchsichtige, glänzende Nadeln aus Ä.) u. die *Mesitencarbaminäthyläthersäure* (F. 82° unter NH_3-Abspaltung, weiſse Nädelchen aus Ä.) gewonnen. b. Der gebromte Isodehydracetsäureester (F. 87°) giebt mit Ammoniak in der Wärme (100°) den Bromoxylutidincarbonsäureäther, $C_{10}H_{12}BrNO_3$ (F. 157°, weiſse, glänzende Nadeln aus verd. A.), in der Kälte brommesitencarbaminäthyläthersaures Ammonium, $C_{10}H_{17}O_4N_2Br$ (F. 122° unter NH_3-Abspaltung, weiſses Pulver). Letzteres liefert ein Bleisalz, $(C_{10}H_{16}O_4NBr)_2Pb$ (weiſses, kein W. enthaltendes, recht beständiges Pulver, Fällung aus konz., wss. Lsg.), aus welchem die freie Brommesitencarbaminäthyläthersäure als leicht zersetzlicher Sirup isoliert wurde.

Brommesitenlakton (F. 106—107°) addiert Ammoniak in der Kälte nicht, bildet dagegen mit demselben in der Wärme das entsprechende Laktam, das Monobrompseudolutidostyril, C_7H_6BrNO (F. 186—187°, weiſse Nadeln aus verd. A.), welches durch weitere Brommengen in Dibrompseudolutidostyril, $C_7H_7Br_2NO$ (F. 235° unter Zers., weiſse Nadeln aus sd. absol. A.), übergeführt wird.

Die Versa. mit der aus dem mesitencarbaminäthersaurem Ammonium nach HANTZSCH mittels HCl erhaltenen *Oxymesitendicarbonäthersäure* zeigten, daſs in derselben nur ein Wasserstoffatom gegen Metall vertretbar ist; das Vorhandensein eines alkoh. Hydroxyls konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. (LIEBIG's Ann. **274**. 267—84. 7/4. Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Alexandre Biétrix, *Monobromgallussäure*. GRIMAUX hat diese Säure erhalten, indem er Gallussäure mit Brom verrieb. Dabei erhält man indes ein schwer trennbares Gemisch der Monobrom- und Dibromsäure, weshalb Vf. einen etwas anderen Weg einschlug, indem er eine Lsg. von Br in Chlf. nach und nach auf Gallussäure einwirken lieſs, wobei diese immer im Überschuſs blieb. Die *Monobromgallussäure* ist weiſs und fällt aus ihren konz. h. Lsgg. in warzenförmigen Krystallaggregaten aus, aus verd. wss. Lsgg. erhält man kleine, hexagonale, glänzende Tafeln, die schwach bräunlich aussehen, diese Färbung aber im Vakuum oder bei 100° verlieren. Das Verschwinden der Färbung hängt mit einem Verlust von Krystallwasser zusammen. Die Formel der wasserhaltigen Säure ist $C_6BrH(OH)_3CO_2H + 3H_2O$. Zur Darst. von Monobromgallaten zersetzt man die Acetate der betreffenden Metalle mit Monobromgallussäure in alkoh. Lsg. Die Salze sind sehr leicht zersetzbar, *Ammoniumsalz*, $C_6HBr(OH)_3COONH_4$, entsteht beim Mischen alkoh. Lsgg. von Monobromgallussäure und Ammoniumacetat als weiſser Nd. — *Bleisalz*, weiſses, leicht veränderliches Salz von der Formel $(C_6HBr(OH)_3CO_2)_2Pb$. Eine *Triacetylmonobromgallussäure*, $C_6HBr(OC_2H_3O)_3CO_2H$, erhält man durch Einw. von Acetylchlorid auf Monobromgallussäure, als unkrystallinische, in W. unl. M. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 241—43. 5/5.) SACHSSE.

M. Fileti und **G. Baldracco**, *Über Homoterephtalsäure*. Die von FILETI und BASSO (**91**. I. 540) durch Oxydation der Homocuminsäure mit Salpetersäure dargestellte *Homoterephtalsäure* (F. 237°) zeigte sich im F. von der von MELLINGHOFF (**90**. I. 261) durch Verseifung des p-Cyanbenzylcyanids, $CN.C_6H_4.CH_2.CN$, gewonnenen Homoterephtalsäure verschieden, für welche als F. 285—288° gefunden wurde. Die Amide beider Säuren hatten denselben Schmelzpunkt.

Zur Aufklärung der Frage stellten Vff. die Homoterephtalsäure aus p-Cyanbenzylcyanid dar und fanden, daſs die Verseifung beim Erhitzen des Cyanids in geschlossenem Rohr auf 130° (ca. 4 Stdn.) eine vollständige ist, und sich hierbei in

der Hauptmasse die gleiche, bei 237—238° schm. Homoterephtalsäure, $C_9H_8O_4$, wie aus der Homocuminsäure, $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, bildet. Nach La Valle (Messina) sind dieselben optisch identisch, und zwar wahrscheinlich monoklin. In sehr geringer Menge entstand bei der Verseifung eine in W. wl. Substanz (F. 281°, krystall. Pulver) von 63,87% C und 5,79% H, deren Reinheit noch nicht sicher ist. (J. pr. Chem. [2.] **47**. 532—34. 19/4. [März.] Turin. Univ.-Lab.) Wachter.

Ad. Claus, *CXX. Zur Kenntnis der gemischten fettaromatischen Ketone.* (Im Anschluſs an **93**. I. 208.) 21. *Methyl-o-cymylketon* (Aceto-o-cymon), $C_6H_2(CH_3)^4(C_3H_7)^5(COCH_3)^1$ (K. 256—260°, farbl., lichtbrechende Fl. von aromatischem Geruch; **90**. I. 936), giebt das *Oxim*, $(C_3H_7)^5(CH_3)^4.C_6H_2.(CNOH.CH_3)^1$ (hellgelbes, dickflüssiges Öl), wird durch Kaliumpermanganatkali in befriedigender Ausbeute zu o-Cymylglyoxylsäure, durch verd. Kaliumpermanganatlsg. in der Kälte hauptsächlich zu *o-Cymylcarbonsäure* (p-Methyl-m-propylbenzoësäure), $C_6H_2(CH_3)^4(C_3H_7)^5(CO_2H)^1$, neben *(4)-Methylisophtalsäure* (F. 330°), in der Wärme dagegen hauptsächlich zu letzterer Säure oxydiert. Die Oxydation mittels Salpetersäure führt ebenfalls hauptsächlich zu (4)-Methylisophtalsäure. Die *p-Methyl-m-propylbenzoësäure* (F. 89—92°, farblose Kryställchen aus A.; ll. in W.) wird von der Methylisophtalsäure mittels Wasserdampf getrennt und giebt als Salze:

a. *Ba-Salz*, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ba + 2H_2O$, in W. ll. Krystallmasse;
b. *Ca-Salz*, $(C_{11}H_{13}O_2)_2Ca + 2H_2O$, ll. in W., krystallinisch;
c. *Ag-Salz*, $C_{11}H_{13}O_2Ag$, weiſser Nd., dunkelt schnell am Licht.

Das durch Erhitzen mit Schwefelammon bei 250° (Rohr) erhaltene *o-Cymylacetamid*, $C_6H_2(CH_3)^4(C_3H_7)^5(CH_2.CO.NH_2)^1$ (F. 112°, schneeweiſse Nädelchen aus h. W.), wird mittels Natron oder HCl zu *o-Cymylessigsäure* (p-Methyl-m-propylphenylessigsäure), $C_6H_2(CH_3)^4(C_3H_7)^5(CH_2.CO_2H)^1$ (dickflüssiges Öl; Georg Raps), verseift.

22. *Äthyl-o-cymylketon*, $(CH_3)^4(C_3H_7)^5.C_6H_2.(COC_2H_5)^1$ (K. 266—269°, farbl. Fl. von angenehm aromatischen Geruch, Georg Raps). — 23. *Propyl-o-cymylketon*, $(CH_3)^4(C_3H_7)^5.C_6H_2(COC_3H_7)^1$ (K. 285—287°, farbl. Öl von sehr angenehmem Geruch). — Die Oxime der beiden letzten Ketone sind dickflüssige Öle. (J. pr. Chem. [2.] **47**. 420—25. 19/4. [März.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) Wachter.

E. Knövenagel, *Über die Bildung cyclischer Verbindungen aus 1-5-Diketonen. Synthese eines stellungsisomeren Camphers.* Da Benzamaron durch Hydroxylamin glatt in Pentaphenylpyridin (**93**. I. 698) übergeht, stellte Vf. möglichst viele *1-3-Diketone* dar, um sie auf Hydroxylamin wirken zu lassen. Er erhielt welche durch Einw. von Körpern des Acetessigestertypus, $R.CO.CH_2.R$, auf ungesättigte Körper bei Ggw. von Alkali, besonders wenn die Doppelbindung ebenfalls zwischen negativen Gruppen sich befindet, z. B.:

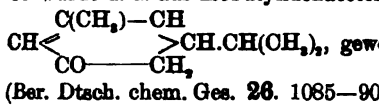
$$\begin{matrix} C_6H_5.C.CO.C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{matrix} + C_6H_5.CO.HC_2.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH \\ | \\ C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

Weiter entstehen 1-5-Diketone bei Einw. von Acetessigester auf Benzaldehyd bei Ggw. eines primären Amins der Fettreihe, z. B.:

$$2CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_6H_5.CHO = \begin{matrix} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH \\ | \\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Wie Acetessigester wirken analoge Körper. Hydroxylamin wirkte unter Bildung eines Tetraphenylpyridins bisher nur beim Desoxybenzoïn-Benzalbenzoylbrenztraubensäureester, bei den anderen 1-5-Diketonen tritt schon durch milde wirkende Konden-

sationsmittel Wasserabspaltung und Bildung von Tetrahydroketobenzolderivaten ein. So wurde u. a. aus Isobutylidenacetessigester das *3-Methyl-5-isopropyl-Δ_2-keto-R-hexen*,



$CH\langle{}^{C(CH_3)-CH}_{CO-CH_2}\rangle CH.CH(CH_3)_2$, gewonnen, das einen *Campher der Metareihe* vorstellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1085—90. 15/5. [29/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Robert Otto und **Julius Tröger**, *Nichtexistenz der phenylunterschwefligen Säure von Stenhouse nebst Notizen über eine Mono- und Disulfonsäure des Phenylsulfids und die Darstellung des sogenannten Bunte'schen Salzes.* Nach STENHOUSE soll aus Phenylsulfid und konz. H_2SO_4 phenylunterschweflige Säure entstehen, Vff. erhielten aber nur eine Mono- und eine Disulfosäure des Phenylsulfids. Chlorsulfonsäure bildet aus Phenylsulfid eine Mono- u. eine Disulfosäure, das Amid der ersten hat F. 129—130°, das Ba-Salz der zweiten hat 3 Mol. W., während das der Säure aus Phenylsulfid u. H_2SO_4 nur 1 Mol. W. enthält. — BUNTE'sches Salz — äthylthioschwefelsaures Na — erhält man mit 90% Ausbeute, wenn man lauwarm gesättigte, wss. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ enthaltend bei 35° mit BrC_2H_5 schüttelt, Erhitzen im Wasserbade ist schädlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 993—96. 15/5. [20/4.] Braunschweig. Lab. f. synth. und pharm. Chemie.) WAGNER.

Lothar Meyer, *Magnesiumdiphenyl.* Mit bezug auf die Mitteilung von HODGKINSON (**93**. I. 942) bemerkt der Vf., daſs FLECK im Tübinger Laboratorium *Magnesiumdiphenyl*, $Mg(C_6H_5)_2$, vor kurzem durch die Einw. von Magnesium auf Quecksilberdiphenyl bei 200—210° als voluminöses Pulver erhalten hat, das nur in einem Gemisch von Ä. und Bzl. l. ist. Es entzündet sich von selbst, giebt bei langsamer Oxydation ein Phenat, wird durch W. in Bzl. und Magnesiumhydroxyd verwandelt, durch Brom in Brombenzol und Brommagnesium, durch Benzalchlorid in Triphenylmethan und durch Phosphorchlorür in Diphenylphosphinchlorid und komplexere Verbb. Vor Quecksilberdiphenyl hat es den Vorzug, daſs es leicht beide Phenylgruppen gegen andere Radikale austauscht und nicht eine dem Quecksilberphenylchlorid analoge Verb. giebt. (London. Chem. Soc. [20/4.*]; Chem. News **67**. 237. 19/5.) BODL.

G. Perrier, *Metallorganische Verbindungen der aromatischen Reihe.* In einer früheren Arbeit (**92**. II. 168) haben PERRIER und LOUISE gezeigt, daſs sich die aromatischen Ketone mit den wasserfreien Chloriden von Aluminium und Eisen verbinden. Die Eigenschaft ist indes allgemeiner und kann auch auf Äther, Phenolketone u. Phenole ausgedehnt werden. *Chloraluminium und Äther.* Phenylbenzoat, die Dibenzoate von Resorcin und Hydrochinon, Phenylphtalat geben in Schwefelkohlenstofflsg., mit Chloraluminium am Rückfluſskühler erhitzt, beim Erkalten einen krystallisierten, in CS_2 wl. Körper. Das mit Phenylbenzoat erhaltene Prod. bildet farblose Krystalle, die sich an der Luft rasch zers. und, mit W. behandelt, eine wss. Lsg. von Chloraluminium und reines Phenylbenzoat regenerieren. Die Zus. dieser Verb. wird durch die Formel $(C_6H_5COOC_6H_5)_2Al_2Cl_6$ ausgedrückt. Die entsprechende Verb. mit Resorcindibenzoat ist $[(C_6H_5CO_2)_2C_6H_4]_2Al_2Cl_6$. Diese metallorganischen Verbb. bilden sich in dem Maſse, wie die Äther entstehen, wenn man die Chloride organischer Säuren mit Phenolen in CS_2-Lsg. bei Ggw. von Chloraluminium erhitzt.

Chloraluminium u. Ketonphenole. Erhitzt man Naphtole, namentlich β-Naphtol, mit Benzoylchlorid in CS_2-Lsg. und Chloraluminium, so scheiden sich nach einiger Zeit goldgelbe Krystalle aus, die der Formel $(C_6H_5.CO.C_{10}H_6.OH)_2Al_2Cl_6$ entsprechen. Mit W. behandelt, erhält man daraus Chloraluminium u. ein *Benzoylnaphtol*, $C_{17}H_{12}O_2$. Dasselbe bildet seidenglänzende, blaſsgelbe Nadeln, die leicht sublimieren und bei 141° schm. Dieselben l. sich leicht in Alkalien und werden durch Säuren daraus wieder gefällt. Das Na-Salz krystallisiert in orangefarbenen Blättchen, das Ammoniaksalz in gelben Nadeln. Das Benzoylnaphtol verbindet sich auch mit Phenylhydrazin.

Chloraluminium und Phenole. Mit Chloraluminium und gewöhnlichem Phenol erhält man farblose Blättchen, mit Thymol rötlichweiſse Krystalle, die sich an der Luft leicht verändern, mit β-Naphtol ein gelbgrünes, krystallinisches Pulver. Alle diese Verbb. zers. sich mit W. zu Chloraluminium und zu dem Phenol, von dem man ausgegangen ist. Eisenchlorid verhält sich bei allen diesen Rkk. ähnlich. (C. r. **116**. 1140—43. [15/5.*].) SACHSSE.

W. Schlömann, *Über Reaktionen der Metaphosphorsäure mit organischen Basen.* Kalt bereitete, konz., frische Metaphosphorsäure (25 g P_2O_5 auf 100 g H_2O) fällt die äth. oder alkoh. Lsgg. von primären Monoaminen und Diaminen, auch wird, weil die Metaphosphate dieser Amine in A. unl. sind, die wss. Lsg. der Metaphosphate — natürlich unvollkommen — durch A. gefällt. Sekundäre und tertiäre Amine werden nicht gefällt. Die Rk. ist sehr genau, Anilin fällt aus äth. Lsg. (3 : 1000) durch einen Tropfen Säure (12,5 P_2O_5 : 100 W.), Phenylhydrazin noch aus äth. Lsg. 0,1 : 1000. Überschüssige Säure löst die Fällung. — Anilin u. Methylanilin lassen sich durch gerade hinreichenden Zusatz von Metaphosphorsäure zur äth. Lsg. insofern trennen, als letzteres Anilinfrei erhalten wird, das Anilinmetaphosphat reiſst aber etwas Methylanilin mit. Die nötige Säuremenge wird durch einen Vorversuch ermittelt. Konz. Orthophosphorsäure zeigt ähnliches Verhalten, die Rkk. sind weniger scharf.

Phenylhydrazinmetaphosphat, $C_6H_5.NH.NH_2.HPO_3$, amorpher Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1020—25. 15/5. [22/4.] Berlin. Chem. Abt. d. Physiol. Inst.) WAGNER.

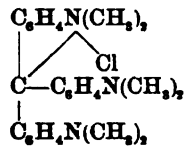
A. Bernthsen, *Über m-Amidodialkyl-o-toluidine.* (Entgegnung an Herrn A. WEINBERG, **93**. I. 605.) Durch WEINBERG's Ausführungen wird die vom Vf. behauptete Thatsache, daſs Amidodimethyl u. Diäthyl-o-toluidin analog dem p-Amidodimethylanilin durch das Thiosulfonsäureverfahren in Thioninfarbstoffe überführbar sind, in keiner Weise berührt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 992—93. 15/5. [13/3.] Ludwigshafen. Lab. d. Bad. Anilin- u. Sodafabrik.) WAGNER.

F. Gaess und **E. Elsässer**, *Über Kondensationsprodukte des m-Phenylendiamins mit β-Naphtol.* Nach RUHEMANN soll bei 200° β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin entstehen, die beschriebene Verb. ist aber *Mono-β-naphtyl-m-phenylendiamin.* Zur Darstellung der Dinaphtylverb. erhitzt man zweckmäſsig 108 g Diamin u. 320 g β-Naphtol rasch auf 280°, dann allmählich in 3—4 Stdn. auf 330°, wobei man bleibt, solange noch W. entweicht. Nach dem Auskochen mit verd. NaOH u. W. laugt man die Monoverb. mit h. A. aus, und krystallisiert den Rückstand aus Anilin und Bzl. um. Ausbeute 70% des berechneten *Mono-β-naphtyl-m-phenylendiamins*, $C_6H_4.NH_2(NH.C_{10}H_7)$, Nadeln aus A. nach der Dest. im Vakuum, F. 128°, K_{40}. 320°; $C_6H_4NH_2(NH.C_{10}H_7)HCl$, Nädelchen aus h. W.; $C_6H_4.NH_2(NH.C_{10}H_7)$; $C_6H_2(NO_2)_3OH$, goldgelbe Blättchen oder bei überschüssiger Pikrinsäure braunrote, mkr. Prismen, F. 180° u. Zers.; $C_6H_4NH(COCH_3)NH.C_{10}H_7$, Nädelchen aus A., F. 135°; $C_6H_4(NH.COCH_3)N.C_{10}H_7.COCH_3$, Nädelchen aus A., F. 147—148°; $C_6H_4(NHCOC_6H_5)NH.C_{10}H_7$, Blättchen aus A., F. 173°; $C_6H_4(NHCOC_6H_5)N.C_{10}H_7.CO.C_6H_5$, rhomb. Tafeln aus Aceton-A. *Di-β-naphtyl-m-phenylendiamin*, $C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$, Nadeln aus Anilinbenzol, F. 192°, bildet kein Pikrat, $C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2.2HCl$, kryst. Pulver, F. 210°; $C_6H_4(N.C_{10}H_7.CO.CH_3)_2$, Täfelchen aus A., F. 175°; $C_6H_4(N.C_{10}H_7.CO.C_6H_5)_2$, Prismen aus Aceton, A., F. 215°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 976—81. 15/5. [22/4.] Freiburg i. Br. und Barmen.) WAGNER.

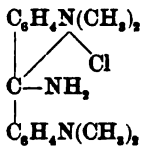
A. Stock, *Zur Kenntnis der Auramine.* Die Auramine leiten sich von den Triphenylmethanfarbstoffen dadurch ab, daſs einer der Benzolkerne durch eine Amidgruppe ersetzt wird. Wirkt auf das Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid ein sekundäres Amin, so tritt nur ein Molekül der Base mit einem Molekül des Chlorids in Rk., und ist dieser Vorgang ganz analog der Bildung des *Hexamethylvioletts* (I)

aus demselben Chlorid und Dimethylanilin, nur dafs im ersten Fall der Imidwasserstoff, im zweiten ein Wasserstoffatom des Benzolkerns in Rk. tritt. Dem *Auramin* kommt die Formel II, den *Monoderivaten* die Formel III zu:

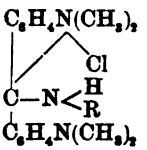
I



II



III



Die Rkk. der Auramine ergeben sich aus diesen Formeln ebenso gut, wie aus den seither angenommenen, und wurde die Richtigkeit dieser Konstitution vom Vf. durch den Nachweis des Vorhandenseins eines Amidwasserstoffatoms im Phenylauramin festgestellt.

Die Farbe der Auramine hängt von der Basicität des eingetretenen Amidrestes ab. Sie ist bei stark basischen gelb und geht mit der Abnahme der Basicität durch Gelbrot in Rot über. Durch Einführung eines Säurerestes geht die Farbe in Violettblau über.

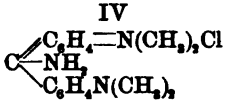
Zweifach substituierte Auramine werden aufser durch Säuren auch durch Alkalien in Keton und Amin gespalten.

Durch Einw. von trockenem Ammoniak wird der Amidrest unter Abspaltung des betreffenden sekundären Amins durch die Gruppe NH_2 ersetzt.

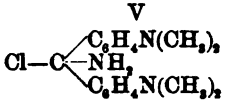
Wss. Ammoniak wirkt teils wie Alkali, teils wie trockenes Ammoniak, u. tritt letztere Rk. um so mehr in den Vordergrund, je basischer der Amidrest des betr. Auramins ist.

Weitere Formeln kämen für das Auramin noch in Betracht: Die Formel IV, entsprechend der von NIETZKI für die Triphenylmethanfarbstoffe von den Chinonen abgeleitete Struktur. 2. Die Formel V, entsprechend der von ROSENSTIEHL (**93**. I. 564) begründeten u. schon früher von HOFMANN u. von RICHTER ausgesprochenen Ansicht, dafs die Farbstoffe der Triphenylmethanreihe Ester der Carbinolbasen sind:

IV



V



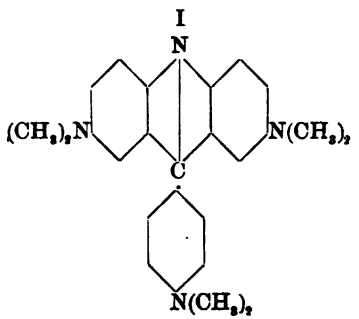
Verbb.: 1. *Acetylphenylauramin*, resp. dessen swl. Rhodanzinkdoppelverbindung, $(C_{25}H_{26}N_3)CNS.Zn(CNS)_2 + 4H_2O$ (dunkles, metallisch glzd. Pulver), erhalten durch Erwärmen von Phenylauramin (trocken; 1 Tl.) mit Essigsäureanhydrid (3 Tle.) u. entwässertem Natriumacetat, bis W. das Prod. violettblau löst, und Ausfällen mittels Rhodankalium u. Chlorzink, wird durch Salzsäure, Alkalien in Tetramethyldiamidobenzophenon (F. 173°), Anilin und Essigsäure gespalten. — 2. *Methylphenylauramin*, resp. das Chlorhydrat, $C_6H_4\overline{N(CH_3)_2Cl}—\overline{CN(CH_3)(C_6H_5)}—C_6H_4N(CH_3)_2.HCl$ (gelbrote, grünschillernde Masse, nach dem Trocknen hellrotes, amorphes Pulver, l. in Chlf., A., W.), erhalten aus Phenylauramin und Jodmethyl, ferner aus Methylanilin, Tetramethyldiamidobenzophenon und $POCl_3$, ferner durch Kondensation des Methylphenylamids der Dimethylamidobenzoësäure mit Dimethylanilin mittels $POCl_3$ (Höchster Farbwerke. DRP. 44077); wird durch freie Säuren u. Alkalien in Keton u. Methylanilin gespalten u. liefert mit Ammoniak Auramin, färbt tannierte Baumwolle gelbrot. 3. *Diphenylauramin*, resp. dessen Chlorzinkdoppelverb. (ll. in W., sll. in Chlf., A.; wl. in NaCl- und $ZnCl_2$-Lsg.), erhalten durch Kondensation von Dimethylamidobenzodiphenylamid mit Dimethylanilin, färbt tannierte Baumwolle dunkelkarmoisinrot.

Derivate des Diphenylamins, in denen beide Parastellen zur Imidgruppe besetzt sind, wie Tetramethyldiamidodiphenylamin und Ditolylamin, geben auch bei der Einw. auf Tetramethyldiamidobenzophenonchlorid Auraminfarbstoffe, welche dem Diphenylauramin in jeder Beziehung ähnlich sind, während man zur Darst. des letzteren nur von dem Amid ausgehen kann.

4. *Pentamethylenauramin*, als Zinkdoppelsalz gefällt, erhalten durch Einw. von Piperidin auf das Chlorid des Tetramethyldiamidobenzophenons. Hierbei ist wegen der heftigen Einw. des Piperidins auf $POCl_3$ das Ketonchlorid durch Lösen in Chlf. und Fällen mit PAe. vorher zu isolieren. Der Farbstoff l. sich verdünnt in W. gelb, konzentriert gelbbraun und wird auf tannierter Baumwolle rein gelb fixiert. Eine wss. Lsg. wird durch Alkali in wenigen Sekunden zersetzt. Durch wss. Ammoniak wird der Piperidinrest glatt gegen die Amidogruppe ausgetauscht. (J. pr. Chem. [2.] **47**. 401—13. 19/4. [März.] Gießen. Univ.-Lab. von Prof. NAUMANN.) WACHTER.

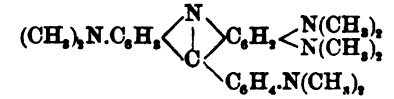
Richard Möhlau u. E. Fritzsche, *Über eine neue Bildungsweise von Akridinfarbstoffen*. Beim Erwärmen von Nitrosodimethylanilin mit Dimethylanilin u. HCl hatte MÖHLAU (1882) eine als *Rubifuscin* bezeichnete Farbbase erhalten, der er irrtümlich die Formel $C_{16}H_{19}N_3$ zuschrieb. Bei einer Wiederaufnahme der Unters. ergab sich, daß die aus h. Dimethylanilin umkrystallisierte Base goldgelbe, bei 270° schm. Nadeln oder Blättchen bildet und die auch kryoskopisch bestätigte Formel $C_{25}H_{28}N_4$ besitzt. Deren salzsaures Salz, $C_{25}H_{28}N_4.2HCl$, ist rot und krystallisiert mit 1 oder mit 5 Mol. W. Die Lsgg. der Base fluoreszieren nicht. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 150° bildet die Base p-Phenylendiamin und eine hellgelbe Substanz, die vielleicht ein Gemenge von Tetramethyl-m-p-diamidobenzophenon u. dessen Hydrol ist. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lsg. entsteht eine leicht oxydierbare Leukobase; in salzsaurer Lsg. aber wird durch Zinkstaub die Base $C_{25}H_{28}N_4$ zerlegt in Dimethyl-p-toluidin, p-Phenylendiamin, Spuren von Anilin und vielleicht Benzol. Ähnlich verläuft die Zers. bei der trockenen Destillation. Es folgt hieraus als wahrscheinlichste Konstitution der Base $C_{25}H_{28}N_4$ die eines *Hexamethyltriamidophenylakridins*, Formel I. Bei dessen Bildung entsteht zuerst aus gleichen Molekülen Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin Dimethylphenylengrün, welches mit einem weiteren Mol. Dimethylanilin und Ameisensäure zu der Base zusammentritt. Die Ameisensäure entstammt einer Methylgruppe des Nitrosodimethylanilins, die durch den Sauerstoff der Nitrosogruppe des letzteren oxydiert wird. Um das die Benzolkerne verknüpfende C-Atom in Form einer besonders reaktionsfähigen Verb. dem Reaktionsgemisch zuzusetzen, wurde Paraformaldehyd mit Nitrosodimethylin, Dimethylanilin und HCl zur Rk. gebracht. Hierdurch wurde zwar die Ausbeute nicht besser, aber das gewonnene Prod. war bedeutend reiner.

I



Neben der Base $C_{25}H_{28}N_4$ entsteht schon in Abwesenheit von Formaldehyd, in verstärktem Maße aber in dessen Ggw. eine neue Farbbase der Zus. $C_{27}H_{32}N_6$, welche aus der Base $C_{25}H_{28}N_4$ durch Ersatz eines H durch $N(CH_3)_2$ hervorgegangen gedacht werden kann u. demzufolge als *Oktomethyltetramidophenylakridin* bezeichnet wird. Dieselbe bildet gelbe, bei 229° schm. Blättchen, l. sich in stark verd. Mineralsäuren *mit* orangeroter, in konzentrierteren mit gelber Farbe und bildet das Chlorhydrat $C_{27}H_{32}N_6.2HCl + 5H_2O$. Bei der Reduktion in salzsaurer Lsg. mit Zink-

staub spaltet sich die Base in Dimethyl-p-toluidin, p-Amidodimethylanilin und ein basisches Öl, welches vielleicht Tetramethylphenylendiamin ist. Die Konstitution der Base $C_{27}H_{33}N_5$ wird wahrscheinlich durch die Formel:



ausgedrückt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1034—44. 15/5. Dresden. Techn. Hochsch.)
BODLÄNDER.

J. T. Hewitt, *Chlorierte Phenylhydrazine. II. Teil.* (Forts. zu **91**. I. 503. 824). Das Sulfat und Oxalat von *o-Chlorphenylhydrazin* wird beschrieben. Dieses Hydrazin giebt im Gegensatz zu den m- und p-Derivaten beim Erwärmen mit Biuret kein Urazol. Der Äthyläther des Hydrazons der Brenztraubensäure bildet gelbe, bei 68° (nicht wie früher angegeben, bei 168°) schm. Nadeln und ist unl. in Alkalien. Von dem von WILGERODT und MÜHE dargestellten *m-Chlorphenylhydrazin* werden das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz beschrieben. Eine Lösung des salzsauren Salzes reagiert mit Kaliumcyanat unter Bildung eines bei 155° schm. Semicarbazids; Phenylsenföl giebt das entsprechende Thiosemicarbazid. Mit Biuret erhitzt, bildet das Hydrazin ein Urazol. Das m-Chlorphenylhydrazon des Benzaldehyds krystallisiert in farblosen, bei 133—134° schm. Nadeln. Das entsprechende Hydrazon der Brenztraubensäure hat F. 163°. *p-Chlorphenylhydrazin* bildet ebenfalls ein Semicarbazid und Hydrazone des Benzaldehyds u. der Brenztraubensäure. (Lond. Chem. Soc. [20/4.*]; Chem. News **67**. 237—38. 19/5.; J. Chem. Soc. London **63**. 868—74.)
BODLÄNDER.

H. v. Pechmann, *Über die Oxydation der Hydrazone und die Bülow'sche Reaktion.* Osazone können bekanntlich (**88**. 1336) zu Osotetrazonen oxydiert werden, z. B.:

Die Osazone l. sich in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Analog verhalten sich Hydrazone, also auch bei der BÜLOW'schen Rk. Als Oxydationsmittel eignet sich besonders Amylnitrit, mit dem man das Hydrazon unter Zusatz von Äther oder Lg. erwärmt; so entsteht aus Benzaldehydhydrazon das Tetrazon, $C_{26}H_{22}N_4$, gelbe Nädelchen, F. 190°, das, mit Phenylhydrazin gekocht, wieder das Hydrazon zurückbildet. Dasselbe Tetrazon entsteht durch Oxydation von Benzaldehydhydrazon durch HgO (vergl. MINUNNI, **93**. I. 909) u. bei Einw. von Nitrosophenylhydrazin auf Benzaldehyd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1045—47. 15/5. [24/4.] München. Lab. d. Akad. d. Wissenschaft.)
WAGNER.

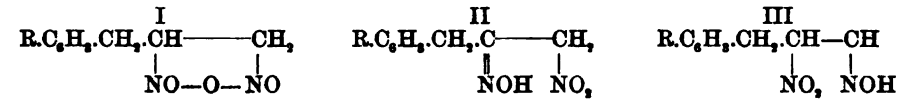
Georg Pinkus, *Zur Kenntnis der Penthiazoline* (vgl. GABRIEL und HEYMANN. **91**. I. 749). Aus Trimethylenbromid, besser aus dem Chlorobromid und Thiamiden, hat Vf. *μ-Penthiazoline*, $\begin{matrix} R.C.S.CH_2 \\ \dot{N}.CH_2.\dot{C}H_2 \end{matrix}$, dargestellt. I. *μ-Phenylpenthiazolin*, $C_{10}H_{11}NS$, Nädelchen aus W., F. 44—45°; $(C_{10}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$, F. 185°; $C_{10}H_{11}NS.HHgCl_3$, Nadeln, F. 140—142°; HCl spaltet in Benzoësäure u. Amidopropylmerkaptan; Bromwasser bildet Benzoylhomotaurin und Homotaurin, $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$, Nadeln aus 80%ig. A., F. über 280°; Jodmethyl bildet das Jodmethylat, $C_{10}H_{11}NS.CH_3J$, F. 184°, das bei Oxydation durch A. r-Methylhomotaurin u. durch 33%ig. Kalilauge anscheinend in das Disulfid, $[S.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3).CO.C_6H_5]_2$, übergeht. II. *μ-o-Tolylpenthiazolin*, $C_{11}H_{13}NS$, Öl. III. *μ-p-Tolylpenthiazolin*, $C_{11}H_{13}NS$, F. 52—53°. IV. *μ-Benzylpenthiazolin*, $C_{11}H_{13}NS$, fl., riecht schierlingsartig. V. *μ-Methylpenthi-*

axolin, C_5H_3SN, fl., K_{15}. 173°. VI. *μ-Methylthiazolin* entsteht auch aus Äthylenbromid und Thiacetamid. VII. Mit *Rubeanwasserstoff* tritt Rk. ein, das Produkt konnte nicht isoliert werden. VIII. *Xanthogenamid* liefert mit dem Trimethylenchlorobromid eine Verb. $C_4H_5NOS.^1/_2(BrCl)$, F. 102—103°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1077—84. 15/5. [27/4.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Einige Reaktionen ungesättigter Verbindungen.* Im Verlaufe seiner Unterss. (**93**. I. 528) über die Einw. salpetriger Säure auf nicht gesättigte Verbb. hat Vf. häufig Gelegenheit gehabt, Allylderivate der aromatischen Reihe in die entsprechenden Isomeren mit Propenylkette umzuwandeln. Diese Umwandlung erfolgt nach der von FAWORSKY (**91**. II. 615) aufgestellten Regel. Dieselbe wird meist mittels alkoh. Kalilsg. ausgeführt, wobei man meist eine grofse M. Alkali anwenden und die Erwärmung auf viele Stunden verlängern mufs. Es ist wahrscheinlich, dafs auch in diesem Falle sich zunächst eine additive Verb. mit A. oder Alkoholat bildet, die dann A. verliert und die Verb. in der Propenylform zurückläfst. Die Rk. kann daher bis zu einem gewissen Punkte mit dem Ätherifikationsprozefs verglichen werden. Um die Umwandlung in kürzerer Zeit zu vollenden, und um die Menge des nötigen Alkalis zu vermindern, versuchte Vf. die Einw. des trockenen Na-Äthylats, u. zwar auf *Safrol*, dem sich ähnlich konstituierte Verbb. gleich verhalten werden. Es genügt, dem Safrol ca. 5% trockenes Na-Äthylat zuzusetzen u. einige Stunden auf 200° zu erwärmen, um diese Substanz fast vollständig in Isosafrol zu verwandeln. Wendet man alkoh. Kali an, so mufs man dagegen 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmen. Mit dem Na-Äthylat hat man aufserdem den Vorteil, auf höhere Temperatur ohne Anwendung von Druck erwärmen zu können.

Vf. teilt ferner einige weitere Verss. mit über das Verhalten ungesättigter Verbb. gegen salpetrige Säure. Wie schon früher mitgeteilt, gehen die Propenylverbb. der aromatischen Reihe $R.CH{=}CH.CH_3$ durch Einw. von Na-Nitrit auf ihre essigsauren Lsgg. in Prodd. der allgemeinen Formeln $R.C_6H_5N_2O_3$ u. $R.C_6H_3N_2O_2$ über, während die entsprechenden Allylderivate $R.CH_2CH{=}CH_2$ unter denselben Umständen gröfstenteils unverändert bleiben. Es liefs sich indes voraussehen, dafs unter anderen Umständen auch aus den Allylverbb. ähnliche Substanzen erhalten werden würden. Läfst man salpetrige Säure langsam auf eine äther. Lsg. von Safrol wirken, so erhält man eine gelblichweifse M., die bei 130° unter Zers. schm. und die Zus. $C_{10}H_{10}N_2O_5$ hat. Die Verb. ist sehr unbeständig und geht beim Kochen mit A. in ein bei 92° schm. Prod. über, das sich aus Bzl. in kleinen, fast farblosen Nadeln abscheidet. Diese Verb. ist isomer mit der ursprünglichen, l. sich aber zum Unterschied von derselben leicht in Kali in der Kälte.

Die Konstitution dieser Verbb. wurde noch nicht untersucht. Nach Analogie mit den Verbb. aus Isosafrol hält Vf. die Formel I als wahrscheinlich für das in Kali unl. Nitrosit und die Formel II oder III als wahrscheinlich für das in Kali l. Nitrosit (R bedeutet in den Formeln die Gruppe CH_2O_2):



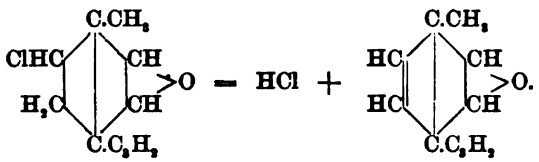
Auch die *Sorbinsäure*, der nach FITTIG die Formel $CH_3CH{=}CH.CH{=}CH.COOH$ zukommt, kann leicht ein Mol. salpetrige Säure addieren, wobei man die Säure am besten in äther. Lsg. anwendet. Das Prod. bildet weifse Nadeln, die mit Zers. bei 110° schmelzen und die Zus. $C_6H_8O_2.N_2O_3$ haben. Mit gewöhnlicher *Crotonsäure*, $CH_3.CH{=}CH.COOH$, u. mit *Diallyl*, $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$, liefsen sich keine krystallinischen Verbb. erhalten, dagegen giebt *Stilben*, $C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5$, mit salpetriger Säure leicht ein krystallinisches Prod., wenn man sie in Bzl.-Lsg. darauf

wirken läßt. Dasselbe schm. bei 132° unter Gasentwicklung, ließ sich aber vorderhand nicht rein darstellen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5]. **2**. I. 419—24. [9/4.*].)
SACHSSE.

L. Bouveault, *Ein flüssiges Isomeres des Hydrocamphens.* Nach älteren Unterss. von MONTGOLFIER und von LETTS verwandelt sich das feste Terpentinchlorhydrat durch Einw. von Na in ein Gemenge von inaktivem Camphen u. den krystallisiertem KW-stoff $C_{10}H_{18}$, den man *Hydrocamphen* genannt hat. Dieselbe Verb. haben auch KACHLER und SPITZER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 615) durch Einw. von Na auf Borneolchlorid erhalten, seit dieser Zeit ist aber nichts weiter darüber bekannt geworden. Sättigt man ohne besondere Vorsichtsmaßregeln rektifiziertes Terpentinöl mit trockenem HCl, so erhält man künstlichen Campher, der in einer Mutterlauge schwimmt, über die schon viel geschrieben worden ist. Da dieselbe aber jedenfalls sehr reich an künstlichem Campher ist, so benutzte sie Vf. als Ausgangsmaterial, indem er Na darauf einwirken ließ. Nach einer sehr umständlichen Reinigung gelang es, aus den Prodd. dieser Einw. einen flüss. KW-stoff zu isolieren, K. 148—149°, schwach nach Orangenöl riechend, von der Formel $C_{10}H_{18}$. Die Substanz ist also isomer mit dem Hydrocamphen, das bei 157—158° sd., sehr leicht krystallisiert u. bei 152° schm. Wie das Hydrocamphen, scheint auch dieser KW-stoff vollständig gesättigt zu sein. Brom, Schwefelsäure, selbst rauchende Schwefelsäure sind ohne Einw. Vf. giebt der Verb. den Namen *Hydropinen*, er ist überzeugt, daß das Hydropinen und das Terpen, das jenes begleitet, durch die Einw. von Na auf flüssiges Terpenmonochlorhydrat entsteht, welches in dem Gemenge enthalten ist. (C. r. **116**. 1067—1070. [8/5.*].)
SACHSSE.

L. Claisen, *Berichtigung.* Daß Oxymethylencamphermethyläther bei 40° schm., hat PECHMANN schon mitgeteilt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1173. 15/5. [28/4.].)
WAGNER.

A. Étard, *Einwirkung von Zinkchlorid auf Chlorcampher.* Der normale Monochlorcampher destilliert ohne wahrnehmbare Änderung. Es genügt indes, ihm eine sehr kleine Menge Chlorzink zuzusetzen, um eine reichliche HCl-Entwickelung zu bekommen. Um schnell zu arbeiten, ist es am passendsten, 100 g des Gemisches zu destillieren, das 10% $ZnCl_2$ enthält. Man läßt einige Minuten kochen, ohne zu destillieren, solange das Aufbrausen der HCl dauert. Die M. wird dann destilliert u. endlich mit Natronlauge geschüttelt, die das *Carvacrol* aufnimmt, das man der alkal. Fl. durch Ä. oder durch Zers. mittels einer Säure entziehen kann. Das Carvacrol sd. bei 236°. Was das Natron nicht l., wird mit Wasserdampf destilliert Es geht dabei eine kleine Menge eines KW-stoffs über, u. im Rückstand bleibt unveränderter Chlorcampher. Zieht man dessen Menge von der des angewandten Chlorcamphers ab, so findet man, daß 65% von der theoretisch möglichen Menge Carvacrol erhalten werden. Unter Anwendung der vom Vf. neuerdings vorgeschlagenen Formel für den Campher kann man dessen Zers. in Carvacrol durch folgende Gleichung ausdrücken:



Gleichzeitig mit der Bildung des Carvacrols erfolgt eine sekundäre Rk., indem sich ein Teil des Chlorcamphers in CO u. einen KW-stoff C_9H_{16} umwandelt. Dieser KW-stoff siedet bei 137°, D^{15}. 0,795, Brechungsindex: n_D = 1,434, $R\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 40{,}58$,

berechnet 39,32. Diese Werte lassen keine doppelte Bindung zwischen den C-Atomen vermuten, übrigens reagiert der KW-stoff auch nicht mit Brom, aufser durch Substitution. Die Verb. ist identisch mit dem Campholen von DE LALANDE, KACHLER und ZÜBRER. Der KW-stoff von SCHIFF, K. 137°, D. 0,795, ist ebenfalls Campholen u. kein p-Xylolhexahydrür, C_8H_{16}, dessen K. geringer als 137° sein würde, bei welcher Temperatur das p-Xylol selbst sd. (C. r. **116**. 1136—39. [15/5.*].) SACHSSE.

W. H. Perkin jun., *Sulfocamphylsäure*. Bei der Darst. der von WALTER durch Erwärmen von Camphersäure mit H_2SO_4 erhaltenen *Sulfocamphylsäure* entweichen grofse Mengen Kohlenoxyd, indem die Rk. nach der Gleichung verläuft:

$$C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = C_9H_{16}SO_6 + H_2O + CO.$$

Die Formel der Sulfocamphylsäure wurde durch Unters. derselben und einer Reihe ihrer Salze sicher gestellt. Erhitzt man kleine Mengen der Säure schnell in kleinen Retorten, so findet eine lebhafte Zers. statt, und es geht eine geringe Menge eines farblosen Öles über, welches schnell erstarrt, während kohlige Substanz in der Retorte zurückbleibt. Das Destillat schm., aus Ameisensäure umkrystallisiert, bei 134—135° und hat die Formel $C_9H_{14}O_2$; es ist eine einbasische Säure, deren Silbersalz die Zus. $C_9H_{15}AgO_2$ besitzt. Sie entsteht anscheinend nach der Gleichung:

$$C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{14}O_2 + H_2SO_4.$$

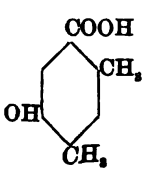
Die Säure ist unter geringer Zers. flüchtig und geht auch mit Wasserdampf über. In k. H_2SO_4 l. sie sich ohne Zers., geht aber, damit auf 90° erwärmt, in eine Sulfosäure über, welche vielleicht mit der Sulfocamphylsäure identisch ist.

Eine neutrale Lsg. des Natriumsalzes der Sulfocamphylsäure wird leicht durch Kaliumpermanganat bei 0° oxydiert, wobei mehrere Produkte entstehen. Von diesen hat der Vf. eine kleine Menge schön krystallisierender, bei 254° schm. Substanz der Formel $C_{18}H_{22}O_7$ isoliert. Der Körper ist eine *zweibasische Säure*, deren Silbersalz die Formel $C_{18}H_{20}O_7Ag_2$ besitzt. Die Säure verliert bei 140° ein Mol. W. und geht in einen Körper der Zus. $C_{18}H_{20}O_6$ über. Der aus der Säure $C_{18}H_{22}O_7$ dargestellte Dimethyläther hat merkwürdigerweise nicht die Formel $C_{20}H_{26}O_7$, sondern $C_{20}H_{24}O_6$. Der Körper $C_{18}H_{22}O_7$ giebt ein *Dihydroxim* der Formel $C_{18}H_{22}N_2O_6$, welches bei 250° noch nicht schm. und durch einen Überschufs von Essigsäureanhydrid in ein bei 195° schm. Monoacetat, $C_{18}H_{21}N_2O_6(C_2H_3O_2)$, verwandelt wird. Phenylhydrazin giebt mit der Säure $C_{18}H_{22}O_7$ ein *Dihydrazon*, $C_{30}H_{34}N_4O_5$, welches bei 232° zers. wird. Durch Natriumamalgam wird die Säure $C_{18}H_{22}O_7$ unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff und Verlust von einem Mol. W. zu der zweibasischen Säure $C_{18}H_{24}O_6$ reduziert, welche bei 300° noch nicht schm. Von dieser Säure wurde das Silbersalz, $C_{18}H_{22}Ag_2O_6$, analysiert.

Die Säure $C_{18}H_{22}O_7$ l. sich leicht in konz. H_2SO_4; bei Erwärmung der Lsg. auf 90—95° tritt Zers. ein, und wenn man das Produkt in W. gieſst, scheidet sich eine gelbe, flockige Substanz aus, welche eine neue *einbasische Säure* der Zus. $C_9H_{10}O_3$ ist. Dieselbe entsteht nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{22}O_7 = 2C_9H_{10}O_3 + H_2O$$

und ist eine *Hydroxy-m-xylolcarbonsäure* der nebenstehenden Konstitution. Von



der Säure wurden dargestellt: das Silbersalz $C_9H_9O_3Ag$, der Dimethyläther $C_9H_8O_2(OCH_3).CH_3$, ein Öl, der saure Methyläther $C_9H_9O_2.OH.CH_3$, F. 149°, der saure Isomethyläther $C_9H_9O_2.OCH_3.H$, F. 171°, der Diäthyläther $C_9H_8O_2(OC_2H_5)C_2H_5$, F. 51°, der saure Äthyläther $C_9H_9O_2.OH.C_2H_5$, F. 135°, und der saure Isoäthyläther $C_9H_9O_2.OC_2H_5.H$, F. 174°. Durch die Einw. von HNO_3 auf die Säure $C_9H_{10}O_3$ entsteht eine in gelben Nadeln krystalli-

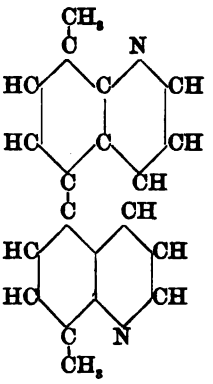
sierende, bei 203—205° schm. *Dinitrosäure*, $C_9H_8(NO_2)_2O_3$, welche sich wie eine zweibasische Säure verhält und ein Silbersalz der Formel $C_9H_6Ag_2(NO_2)_2O_3$ giebt. Ein *Dibromderivat*, $C_9H_8Br_2O_3$, krystallisiert in farblosen Säulen und schm. bei 205°. Der Isomethyläther wird in alkal. Lsg. durch Permanganat zu einer Verb. der Formel $C_7H_5(OCH_3)(COOH)_2$ oxydiert, die in farblosen, bei 250° schm. Nadeln krystallisiert. Diese Säure wird beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Phenol, $C_7H_5.OH.(COOH)_2$, verwandelt, welches mit der *Hydroxymethylterephtalsäure*, $OH:CO_2H:CH_3:CO_2H = 1:2:4:5$, die von JACOBSEN 1883 dargestellt wurde, identisch ist. Daraus ergiebt sich die oben der Säure $C_9H_{10}O_3$ zugeschriebene Konstitution. — Die Beziehung der Säuren $C_{16}H_{12}O_7$ und $C_9H_{10}O_3$ zu einander, sowie die Konstitution der Sulfocamphylsäure hofft der Vf. bald besprechen zu können. (London Chem. Soc. [20/4.*]; Chem. News **67**. 236—37. 19/5.) BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Die Ester der Camphersäure* (vgl. WALKER, **93**. I. 783). WALKER hat übersehen, daſs Vf. auch durch Anwendung freier Alkohole nicht nur durch Alkoholate aus Camphersäureanhydrid die sauren Orthoester erhalten hat; eine Sprengung des Laktonringes durch freie Alkohole ist aber bisher nicht bekannt geworden. Die Bildung der Ester kann also als Beweis gegen die Laktonformel gelten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1097—99. 15/5. [4/5.] Heidelberg.) WAGNER.

A. Ladenburg, *Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen*. III. (Vergl. **91**. II. 174.) K. und Formel des *Hydrotropins* aus Pikolin wurden bei neuer Darst. bestätigt, F. des Hg-Salzes wurde etwas niedriger, 207—210° (statt 214°), gefunden, LIPP muſs also eine isomere Base in Händen gehabt haben. — Wasserentziehende Mittel, konz. H_2SO_4 in Eg.-Lsg., führen Hydrotropin in *γ-Methylvinylpyridin*, $C_5H_3(C_2H_3)NCH_3$, fl., K. 159—162°, über. Es ist nicht gelungen, Hydrotropin zu Tropin zu oxydieren, Chloranil erzeugt ein Goldsalz von der ungefähren Zus. des Tropingoldes, es hat als F. 186—188°, statt 202°. Benzoylhydrotropin liefert mit H_2O_2 ein Prod., das, verseift etc., zwar ein Hg-Salz, $C_8H_{15}NOHCl.6HgCl_2$, liefert, aber vom F. 210°, statt 246°. Die ihm zu Grunde liegende Base wird *α*-Tropin genannt. Wenn auch die synthetischen Verss. zur Darst. des Tropins noch nicht Erfolg hatten, so sieht Vff. in ihrer Gesamtheit doch eine Bestätigung seiner Ansicht über die Konstitution des Tropins und bedauert, daſs nicht alle Fachgenossen diese Auffassung teilen. Gegen MERLING (**91**. II. 704) macht Vf. Prioritätsansprüche geltend, bezw. weist solche zurück und bezeichnet dessen Tropinformel so lange als jeder reellen Basis baren und nicht diskutierbare Fiktion, als es nicht gelingt, zwei Parakohlenstoffketten, bezw. eine solche mit einer Stickstoffkette zu verbinden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1060—69. 15/5. [24/4.].) WAGNER.

S. Ruhemann, *Die Bildung von Pyridinderivaten aus ungesättigten Säuren*. Durch die Einw. von wss. NH_3 auf den *Methyldicarboxyglutaconsäureäthyläther* wird derselbe in Malonamid u. Amidoäthylendicarbonsäureäthyläther verwandelt. Phenylhydrazin wirkt unter Bildung von Methylmalonsäureäthyläther und der Ammoniumverb. des früher beschriebenen Pyrazolons, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO\,.\,C.CO_2C_2H_5\\ \|\\ NH.CH\end{matrix}$. *Methylglutaconsäureäthyläther* wird durch wss. NH_3 in *β*-Methyl-*αα'*-dihydroxypyridin verwandelt, welches bei der Reduktion mit Zinkstaub *β*-Pikolin u. bei der Oxydation mit Eisenchlorid einen gelben Farbstoff liefert. *Äthyldicarboxyglutaconsäureäthyläther* wird durch wss. NH_3 in Äthylmalonamid u. Amidoäthylendicarbonsäureäthyläther, durch Phenylhydrazin in ein Pyrazolon und Äthylmalonsäureäthyläther verwandelt. Beim Erhitzen mit wss. NH_3 im geschlossenen Rohr auf 100° giebt *Äthylglutaconsäureäthyläther* Äthyldihydroxypyridin, welches bei der Oxydation mit Eisenchlorid einen gelben Farbstoff, wahrscheinlich ein Hydroxychinon bildet. (London Chem. Soc. [20/4*]; Chem. News **67**. 237. 19/4.; J. Chem. Soc. London **63**. 874—84.) BODLÄNDER.

R. F. Ruttan, *Die Synthese eines neuen Dichinolins.* Das Dichinolin wurde nach der SKRAUP'schen Methode durch Erhitzen von 40 g o-Tolidinsulfat mit 200 g konz. H_2SO_4 u. 50 g o-Nitrotoluol auf 120—130° und langsame Zufügung von 240 g wasserfreiem Glycerin bereitet. Nach Verjagung des überschüssigen o-Nitrotoluols wurden die Basen durch Kalilauge abgeschieden, mit Bzl. extrahiert und der nach Eindampfen der Lsg. in Bzl. erhaltene Rückstand mit k. A. erschöpft. Die in den A. übergehende Base hat die Zus. $C_{20}H_{16}N_2$, F. 188°, K. 250° und krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, ist ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in Lg. und PAe., fast unl. in W. Die alkoh. Lsg. ist gegen Lackmus neutral. Die Base ist *Dimethylchinolin* und hat die nebenstehende Konstitution. Sie enthält wie das Chinin, Cinchonin und Chinonin 20 C- und 2 N-Atome, und es scheint demnach möglich, durch Oxydations- u. Reduktionsprozesse von ihr aus zu einem Isomeren des Chinins zu gelangen. Ihr Chlorhydrat, $C_{20}H_{16}N_2(HCl)_2$, ihr Platindoppelsalz, Pikrat, Sulfat und andere Salze wurden dargestellt. Subkutane Einspritzungen von 0,1 g des salzsauren Salzes auf 1 Kilo Körpergewicht setzen die Temperatur von Kaninchen um etwa 3° C. herab, ohne irgend welche andere Symptome der Einw. hervorzurufen. 0,4 g haben keine toxische Einw. auf Kaninchen. Auch antiseptische Eigenschaften scheinen die Salze der Base zu besitzen. (Trans. Roy. Soc. Canada 1892. Section III. 35—41. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.



A. Combes, *Darstellung von Amidochinolinen.* Durch Einw. von 2,4-Pentandion (Acetylaceton) auf aromatische Diamine und Behandlung des Produktes mit konz. H_2SO_4 hat Vf. früher (**88**. 251. 442) Amidochinoline erhalten. Diese Rk. gelingt immer, wenn beide Amidogruppen des Diamins sich an demselben Benzolkern befinden. Bei Behandlung von *Benzidin* mit Acetylaceton entsteht zuerst das Kondensationsprodukt $C_{22}H_{24}N_2O_2$ und aus diesem bei Erwärmung mit konz. H_2SO_4 auf 100° ein *Amidophenylchinolin* und gleichzeitig das *Tetramethyldichinolin*, F. 235°, identisch mit dem von SCHESTOPAL dargestellten Produkt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 295. [3/5*].) BODLÄNDER.

Ad. Claus und **H. Howitz**, CXXI. *Zur Kenntnis der Oxychinoline.* Im Anschlusse an die letzte Unters. (**92**. I. 750) stellten Vff. in Gemeinschaft mit MOHL eine weitere Reihe von Halogenalkylaten des o-Oxychinolins dar, an welchem die für das Jodmethylat gefundenen Umsetzungen erprobt wurden. 1. o-Oxychinolinbromäthylat, $C_9H_6(OH)^2.NBr(C_2H_5) + 2^1/_2H_2O$ (F. 72°, wasserhaltig; F. 166°, wasserfrei; hellgelbe, harte Prismen aus W.; sll. in W.), erhalten durch Erhitzen (100°; 12—14 Stunden; geschlossenes Gefäfs) der Komponenten, giebt durch Zers. mit einem halben Mol. Alkalihydrat oder Ammoniak in wss. Lsg. durch Austritt von 1 Mol. HBr aus 2 Mol. Bromäthylat das intermediäre Zersetzungsprod. $(HO)^2.C_9H_6N(C_2H_5)—O—C_9{}^2H_6N(C_2H_5)Br$ (F. 177° scharf beim raschen Erhitzen, scharlachrote Nadeln aus verdünnter wss. Lsg., mit Alkaliüberschufs dagegen *o-Oxychinolinäthyloxydhydrat*, $C_9H_6(OH)^2N(OH)(C_2H_5) + H_2O$ (F. 63—72° im Krystallwasser, dunkelgranatrote Tafeln, resp. Säulen, ll. in A., unl. in Ä.; Rk. stark alkalisch), welches sich wie ein quaternäres Ammoniumhydroxyd verhält.

2. *o-Oxychinolinchlorbenzylat*, $C_9H_6(OH)^2NCl(CH_2C_6H_5) + H_2O$ (F. 182° wasserfrei; F. 75° im Krystallwasser, goldgelbe, körnige Krystalle, sll. in h. W., zll. in k. W.), erhalten aus den Komponenten bei 130—135° (18—20 Std., Rohr), giebt mit verd.

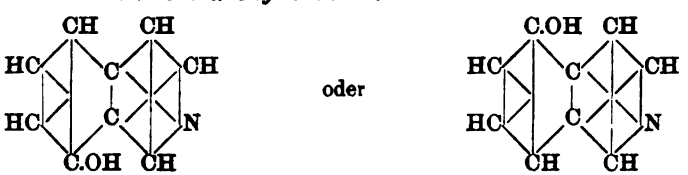
Alkalien als intermediäres Zersetzungsprod. die Verb. $(HO)^2C_9H_6N(CH_2C_6H_5)—O—C_9{}^2H_6.NCl(CH_2C_6H_5) + H_2O$ (F. gegen 145° unscharf, orangerote Nadeln, ll. in W.), mit Alkaliüberschufs das *o-Oxychinolinbenzyloxydhydrat*, $(HO)^2C_9H_6N(OH)(CH_2C_6H_5) + H_2O$ (F. 66° im Krystallwasser, F. 140—150° wasserfrei; dunkelgranatrote Prismen und Säulen, ll. in W., unl. in Ä.; quaternäres Ammoniumhydroxyd).

Um dem Chinolin, resp. seinen Alkylaten die Fähigkeit zu verleihen, beständige quaternäre Ammoniumhydroxyde, die nicht zu ätherlösl. Basen umgewandelt werden können, zu bilden, ist demnach nicht nötig, dafs gerade eine β-Stellung des Benzolringes von der Hydroxylgruppe eingenommen ist, und liegt der Schluſs nahe, dafs überhaupt das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe am Benzolring und nicht die spezielle Stellung diese Fähigkeit bedingt. In Übereinstimmung hiermit steht das Verhalten des von Vff. in Gemeinschaft mit Grau untersuchten *ana-Oxychinolin*, $(HO)^5.C_9H_6N$ (F. 224° unscharf; gelbl., krystallinisches Pulver durch Sublimation, ll. in A., wl. in Ä.). Dieses wird sowohl von der ana-Sulfosäure des Chinolins aus durch Schmelzen mit Kali, als auch vom ana-Amidochinolin aus mittels der Sandmeyer'schen Methode oder mittels Erhitzen mit Salzsäure (Rohr) gewonnen und liefert als Derivate: a. *Salzsaures Salz*, $(HO)^5C_9H_6N.HCl$ (F. 240°, gelbe Säulchen); — b. *Platindoppelsalz*, $[(HO)^5.C_9H_6N.HCl]_2PtCl_4 + 4H_2O$ (F. 230° unter Zers., gelbe Krystalle aus h. Salzsäure); — c. *Jodmethylat*, $(HO)^5.C_9H_6N.CH_3J$ (F. 224°, braunrote Säulen oder goldgelbe, dünne Krystallaggregate aus W., ll. in W.); — d. *Methyloxydhydrat*, $(HO)^5.C_9H_6N(OH)CH_3 + H_2O$ (rote Nadeln, resp. dunkelrote, glasglänzende Säulen, ll. in A.; unl. in absol. Ä.; quaternäres Ammoniumhydroxyd).

Es beruht demnach die Beobachtung (**92**. I. 750), dafs das Jodmethylat des ana-Oxy-p-chlorchinolins bei der Zers. durch Alkali eine ätherlösliche Base liefere, auf einem Irrtum.

Auch bei dem Isochinolin bedingt schon eine Hydroxylgruppe am stickstofffreien Ring — einerlei ob in α- oder in β-Stellung — die Entstehung beständiger Ammoniumhydroxyde aus den Alkylaten mittels Alkalien.

Sowohl aus dem B-α-Nitroisochinolin (Gutzeit) als auch aus dem B-α-Amidoisochinolin wurde dasselbe *B-α-Oxyisochinolin:*



(F. 230°, farbl., glänzende Nädelchen durch Sublimation; harte Prismen aus A.), gewonnen. Das Jodmethylat desselben liefert *quaternäres Ammoniumhydroxyd* (gelbe Nadeln, unl. in Ä.), sowohl mittels Alkalien als auch mittels Silberoxyd, entsprechend dem Verhalten der B-Oxychinoline.

Das Jodmethylat des B-α-Nitroisochinolins giebt mit Kali oder Silberoxyd, entsprechend den einfachen Chinolinalkylaten, die gleiche ätherlösliche Base.

Die Jodmethylate des B-α-Bromisochinolins u. des B-α-Amidoisochinolins liefern mit Silberoxyd in Ä. unl. Ammoniumhydroxyd, mit Alkalien dagegen eine ätherlösliche Base (Verhalten der Alkylate des einfachen Isochinolins).

Die am Benzolkern amidierten Derivate der Chinolinreihe, resp. deren Alkylate schliefsen sich in ihrer Reaktionsart nicht den entsprechenden Oxychinolinen, sondern den Halogenderivv. an. (J. pr. Chem. [2.] **47**. 426—38. 19/4. [März.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Pietro Biginelli, *Ein Isomeres des Fraxetins.* Wie schon in einer früheren Mitteilung über die Konstitution des Fraxins und Fraxetins gezeigt wurde, ist das

Fraxetin der erste Repräsentant eines von einem vierwertigen Phenol abstammenden Cumarins. In der Rk von PECHMANN zwischen Phenolen und Äpfelsäure hat man ein Mittel zur Muttersubstanz des Fraxetins und ihren Isomeren zu gelangen, indem man als Phenol die drei isomeren Tetraoxybenzole anwendet. Die vierwertigen Phenole sind schwer zu erhalten, ein Dimethylderivat eines derselben, das Dimethoxyhydrochinon, stellt man aber verhältnismäſsig leicht, wie WILL gezeigt hat (**88**. 401) aus dem Trimethylpyrogallol dar. Auf Veranlassung von KÖRNER hat Vf. das Kondensationsprodukt dieses Dimethoxylhydrochinons mit dem Acetessigester untersucht, um auf diesem synthetischen Wege zu dem Fraxetin nahestehenden Substanzen zu gelangen. Die Unters. der Einw. von Äpfelsäure in Ggw. von Schwefelsäure oder anderen Entwässerungsmitteln auf das Dioxymethylhydrochinon gab hier keine guten Resultate, während die Rk. des Acetessigesters nach der Voraussicht verlief. Vf. beschreibt nun zunächst die Darst. des Dimethoxychinons durch Einw. von Salpetersäure auf Trimethylpyrogallol und die Trennung des Dimethoxychinons von dem gleichzeitig entstehenden Mononitropyrogalloltrimethyläther. Das Dimethoxychinon hatte alle Eigenschaften, die von WILL angegeben worden sind. Bei der Reduktion des Dimethoxychinons giebt die Anwendung der schwefligen Säure die besten Resultate. Behandelt man das in dem 5—6-fachen Gewichte W. suspendierte Chinon auf dem Wasserbade mit einem raschen Strom SO_2 bis zur vollständigen Lsg., so erhält man beim Abkühlen Krystalle, die farblos sind und bei 159—160° schm.

β-Methyldioxymethyloxycumarin, $C_6H(OCH_3)_2OH<\overset{O}{\underset{C(CH_3)=CH}{\text{———}}}>CO$. Man stellt diese Verb. dar, indem man das Dioxymethylhydrochinon in Acetessigester l. und konz. Schwefelsäure oder andere Entwässerungsmittel zusetzt. Durch langsames Abdampfen der alkoh. Lsg. erhält man das Cumarin in rhombischen Tafeln, die bei 191—191,5° schm. und sich in Kali mit gelber Farbe l. *β-Methyltrioxymethylcumarin*, $C_6H(OCH_3)_3<\overset{O}{\underset{C(CH_3)=CH}{\text{———}}}>CO$. Durch Behandlung von β-Methyldioxymethyloxycumarin mit 1 Äq. Kali in Methylalkohol gelöst, und 1 Äq. Jodmethyl hoffte Vf. ausschlieſslich die oben genannte Verb. zu erhalten, indes entsteht neben kleinen Mengen derselben gröſstenteils eine Verb., die aus zwei Mol. derselben mit einem Mol. KJ besteht. Diese Jodkaliumverb. ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unl. mit Ausnahme von sd., absolutem A. Mit W. und mit Säuren zers. sie sich in KJ und in β-Methyltrioxymethylcumarin, ebenso auch durch einfaches Erwärmen auf 222°, wobei sie zum Teil schm. Zus. $(C_{18}H_{14}O_5)_2KJ$. Krystallsystem nach Messungen von SANSONI monoklin. Das β-Methyltrioxymethylcumarin, das man durch Zers. mit h. W. daraus erhält, ist in A. ll., in W. wl. Aus A. umkrystallisiert, schm. die Verb. bei 113—113,5°, sie verflüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. Die krystallographische Unters., von BOERIS ausgeführt, ergab monoklines System. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 307—11. [9/4.*].) SACHSSE.

W. Zopf, *Eine neue krystallisierende Flechtensäure (Thamnolsäure)*. Am Kegel der Schneekoppe im Riesengebirge wächst eine alpine, in ihrem Habitus den Cladonien nahestehende Erdflechte, *Thamnolia vermicularis*, deren Rasen sich durch kalkweiſse oder grauweiſse Färbung auszeichnen. Diese weiſse Farbe ist nun, wie Vf. zeigt, bedingt durch einen bisher unbekannten weiſsen Körper von Säurenatur, der von dem Thallusgewebe in relativ groſser Menge ausgeschieden wird. Zur Darst. zieht man die Flechte mit sehr verd. Natronlauge aus und fällt die Lsg. mit HCl. Der Nd. wird nach dem Auswaschen aus Methylalkohol oder A. und Eg. wiederholt umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise eine rein weiſse M. von Krystallen, die zwar mikroskopisch klein, aber sehr schön ausgebildet sind und bei 202—204° zu einer rotbraunen, harzartigen M. schm. Mit anderen, bereits bekannten Flechten-

säuren hat die neue Säure nichts gemein, und Vf. betrachtet sie daher als neu und schlägt den Namen *Thamnolsäure* dafür vor. Der Sitz der Säure ist in der Rinde zu suchen. Hier kommt der Körper in reichlicher Menge zur Abscheidung, und zwar nicht blofs da, wo die Hyphenteile in unmittelbarer Berührung mit der äufseren Luft sind, sondern auch interstitiell, und zwar reicht die auf dickeren Schnitten dunkle Zone der massigen körnigen Einlagerung, auf sehr dünnen Querschnitten betrachtet, mehrere Zellreihen weit in das Gewebe der Rinde hinein, bis zur Algenzone. (Hedwigia 1893. 66—69. Halle. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Ad. Claus und **E. Pychlau**, *CXIX. Zur Kenntnis der γ-Bromnikotinsäure.* Die γ-Bromnikotinsäure, $C_5H_3BrN.CO_2H + 2H_2O$ (F. 183°, wasserfrei, blafsgelbe, rechteckige Säulen und Tafeln durch Sublimation; platten- oder säulenförmige, glasglzd. Krystalle mit $2H_2O$ aus W.; swl. in k. W., l. in h. W., A.; ll. in Eg.), deren Darstellung in (**92**. I. 749) beschrieben ist, giebt folgende Salze: 1. Ammoniumsalz, $C_5H_3BrN.CO_2NH_4$, blafsgelbe, seidenglzd., mikr. Blättchen, ll. in W. — 2. Natriumsalz, mit $1H_2O$, blafsgelbe, bernsteinähnliche Krystallmasse, sll. in W. — 3. Kaliumsalz, mit $1,5H_2O$, undeutlich krystallinisch, sll. in W. — 4. Calciumsalz, mit $2H_2O$, blafsgelbe Säulen und Prismen, sl. in W. — 5. Bariumsalz, mit $4H_2O$, Nadeln und Säulchen, ll. in W. — 6. Silbersalz, weifser, krystallinischer Nd.; bemerkenswert beständig. — 7. Kobaltsalz mit $1H_2O$, glzd. rote Plättchen und Prismen, zll. in W. — 8. Nickelsalz, mit $2H_2O$, hellgrüne, oktaederähnliche Krystalle, ll. in W. — 9. Kupfersalz, mit $3—4H_2O$, körniger, dunkelgrüner Nd.

Hinsichtlich des als γ-Bromchinolin beschriebenen Körpers (**92**. I. 749) hat sich bei näherer Unters. herausgestellt, dafs derselbe eine auffallend beständige Verb. von Bromwasserstoff mit Nikotinsäure vom F. 275° ist. Das beschriebene Bromierungsderivat der γ-Bromnikotinsäure ist dann nichts anderes als bromwasserstoffsaure γ-Bromnikotinsäure (F. 243°, farbl., glzd. Nädelchen). (J. pr. Chem. [2.] **47**. 414—20. 19/4. [10/3.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Claus, *CXXII. Zur Kenntnis des Papaverinäthylbromids.* Die krystallographische Unters. des Papaverinäthylbromids, ausgeführt einerseits von BECKENKAMP, andererseits von v. FOULLON, ergab nicht ganz übereinstimmende Resultate, indem das Krystallsystem monoklin (?), resp. triklin gefunden wurde. Die Verschiedenheit konnte darin begründet sein, dafs das eine Präparat aus nicht über das Oxalat gereinigtem Papaverin (Analysenzahlen zu 21 C stimmend), das andere Präparat aus gereinigtem Papaverin (Analysenzahlen zu C_{20}.... stimmend) dargestellt war. Diese Annahme erwies sich als irrig, indem BECKENKAMP beim langsamen Verdunsten der Lsgg. im Keller in beiden Fällen dieselben triklinen Krystalle erhielt Weitere Unterss. müssen entscheiden, ob das Papaverinäthylbromid wirklich dimorph ist, oder ob die bisher als monoklin bezeichneten Krystalle nur einen anderen Habitus der triklinen Form darstellen.

Beim Versetzen der nicht zu verdünnten Lsgg. des Papaverinäthylbromids mit 10—20%ig. Natronlauge in der Kälte entstehen zwei Formen einer Base, von denen die eine farblos, l. in W., unl. in Ä. ist und durch Alkalien (unter Wasserentziehung?) in die andere, in Ä. l., gelbe Form übergeführt wird, welche durch W. wieder in die erste Form übergeht.

Mit Silberoxyd giebt die wss. Lsg. des Bromäthylates dieselbe in Ä. unl. farblose Base.

Hiermit fand Vf. das gesuchte Ideal von quaternären Ammoniumbasen, an denen sich der Übergang der einen, in W. l. Form — als Ammoniumhydroxyd — in die andere, in Ä. l. Form — als Alkylenammonium — direkt vorwärts u. rückwärts zeigt. Die Zus. beider Formen von Ammoniumbasen hofft Vf. direkt auf analytischem Wege beweisen zu können.

Beim Kochen des Papaverinäthylbromids mit den wss. Alkalien tritt nur sehr langsam Veränderung und Verharzung der entstandenen Base ein, und sind die bei sehr langem Erhitzen der alkal. Reaktionsgemische von HÜETLIN erhaltenen Substanzen Prodd. tiefer gehender Zersetzung.

Das Verhalten der Papaverinalkylate, nicht die Isochinolin-, sondern die Chinolinreaktion zu geben, d. h. quaternäre Alkylenammoniumbasen zu liefern, scheint in einem gewissen Widerspruch zu dem genetischen Zusammenhang von Isochinolin u. Papaverin zu stehen. Eine Erklärung findet dieses verschiedene Verhalten darin, daſs in dem komplizierten Molekül des Papaverins charakteristische Bindungsbeziehungen vorhanden sind, welche das sonst wie im Isochinolin gebundene Stickstoffatom nicht einfach als solches zur Geltung kommen lassen, sondern ihm für bestimmte Rkk. die Wirkungsweise des Stickstoffs des einfachen Chinolinmoleküls verleihen. (J. pr. Chem. [2.] **47**. 523—31. 19/4. [April.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Alfred Einhorn u. **Fritz Konek de Norwall**, *Über die Amide der Ecgonine.* Vff. haben aus den Methylestern der R- u. L-Ecgonine durch alkoh. NH_3 die Amide dargestellt und daraus durch Benzoylchlorid nicht die erhofften Cocaïnamide, sondern Nitrile erhalten. Auch PINNER hat (**92**. I. 816) aus Acetamid statt Benzoylacetamid Acetonitril erhalten. *L-Ecgoninamid*, $C_9H_{16}N_2O_2$, Prismen aus A., Nädelchen aus Chlf., F. 198°, wirkt nicht anästhetisch; $C_9H_{16}N_2O_2.HCl$, Nädelchen, F. 275° u. Zers.; $C_9H_{16}N_2O_2.HAuCl_4 + 1^1/_2$ aq., Nadeln, F. 70—80°, wasserfrei F. 140—142°; $(C_9H_{16}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, Nädelchen aus W., F. 239° u. Zers.; $C_9H_{16}N_2O_2.HBr + H_2O$, Prismen aus verdünntem A., F. 260° u. Zers.; $C_9H_{16}N_2O_2.HJ + H_2O$, Blättchen aus A., F. 245°, $C_9H_{16}N_2O_2.C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$, Nädelchen, F. 150°; $C_9H_{16}N_2O_2.JCH_3$, Nadeln aus sd. A., F. 203°; das Amid geht durch Benzoylchlorid u. Natronlauge in *Benzoyl-L-ecgonin*, $C_{16}H_{20}N_2O_3$, über, F. 105°; $C_{16}H_{20}N_2O_3.HCl$, Blättchen oder Prismen aus A., die Verb. ist wenig wirksam, wirkt aber anästhetisch und mydriatisch mit Rk. auf Lichteinfall, wie Cocaïn. Überschüssiges Benzoylchlorid erzeugt statt des Benzoyl-L-ecgoninnitrils das *L-Ecgoninnitril*, $C_9H_{14}N_2O$, Nadeln aus Ä. oder Bzl., F. 145,5°. R-Ecgoninamid entsteht aus Ecgoninmethylester durch Methylalkohol NH_3 (äthylalkohol. NH_3 liefert den Äthylester), $C_9H_{16}N_2O_2$, Nadeln aus A., F. 173°; $C_9H_{16}N_2O_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, Nadeln aus verd. A., F. 177°; $C_9H_{16}N_2O_2.HCl$, Prismen aus A., F. 268°; $C_9H_{16}N_2O_2.JCH_3 + H_2O$, Blättchen, F. 220°; *Benzoyl-R-ecgoninnitril*, entsteht erst durch überschüssiges Benzoylchlorid, $C_{16}H_{18}N_2O_2.HBr$, Nädelchen aus A., F. 210°; $(C_{16}H_{18}N_2O_2)_2H_2PtCl_6$, Nadeln aus heiſsem A.; $C_{16}H_{18}N_2O_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, Nädelchen, F. 227°. *Acetyl-R-ecgoninnitril* entsteht aus R-Ecgoninamid durch Acetanhydrid, $C_{11}H_{16}N_2O_2.HJ$, Nädelchen aus A., F. 243° und Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 962—73. 15/5. [30/3.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Fritz Blau, *Zur Konstitution des Nikotins.* Zunächst bespricht Vf. PINNER's Kritik (**93**. I. 889) und dann die Reduktion des Nikotins. Hier hat Vf. zwei Basen gefunden, deren eine als Oktohydronikotin früher beschrieben wurde. Die andere ist *Hexahydronikotin*. *Oktohydronikotin* ist eine Diimidbase u. liefert eine Dinitrosoverb., $C_{10}H_{20}N_2(NO)_2$, und eine Dibenzolsulfoverb., $C_{10}H_{20}N_2(C_6H_5SO_2)_2$, F. 143,5°, das *Hexahydronikotin*, $C_{10}H_{20}N_2$, K. 244,5—245,5° (c.); $C_{10}H_{20}N_2.2HAuCl_4$, F. etwa 188°; $C_{10}H_{19}N_2.NO$, fl., PINNER erhielt bei der Reduktion eine Verb., die er als Hexahydronikotin bezeichnet, u. die Vf. für unreines Oktohydronikotin hält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1029—34. 15/5. [24/4.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) WAGNER.

L. Spiegel, *Über Gelseminin.* Die Base wurde von TROMMSDORF bezogen und hatte F. 110—112°, als Chlorhydrat gereinigt, hatte die Base F. 120° u. Zers., die Formel ist entweder $C_{24}H_{28}N_2O_4$ oder $C_{22}H_{20}N_2O_3$, Methoxylgruppen enthält die Verb. nicht. Phenylhydrazin reagiert in noch festzustellender Weise, Jodmethyl liefert ein bei 285° schm. Jodmethylat, $C_{24}H_{28}N_2O_4.CH_3J + 2H_2O$ oder $C_{22}H_{20}N_2O_3.CH_3J +$

$2H_2O$. $KMnO_4$ erzeugt eine noch zu untersuchende Säure, verd. HNO_3 eine Säure $C_{17}H_{20}N_2O_8$, konz. HNO_3 scheint nicht zu wirken. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1054—60. 15/5. [24/4.] Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.) WAGNER.

A. Ladenburg, *Berichtigung*. (**93**. I. 538) Wahrscheinlich wird *β-Pipekolin* doch durch Weinsäure gespalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1069. 15/5. [24/4.].) WAGNER.

Martin Freund u. **Charles Fauvet**, *Zur Kenntnis des Geissospermins*. (Vorl. Mitlg.) Das von TROMMSDORF in den Handel gebrachte Alkaloid der Pereirorinde (von Geissospermum Vellosii) entspricht der Formel $C_{22}H_{26}N_2O_4$, hat F. 189°, und geht leicht in eine amorphe Base, $C_{44}H_{54}N_4O_7$, F. 60—70°, über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1084—85. 15/5. [24/4.] Berlin. Pharmakol. Inst.) WAGNER.

E. Schmidt, *Über die Salze des Caffeïns*. Vf. tritt der Ansicht von TANRET entgegen, daſs das Caffeïn aus konz. Essigsäure oder Valeriansäure krystallisiere, ohne sich damit zu verbinden. SCHMIDT und R. GAZE (**93**. I. 608) haben bereits kleinere Beobachtungen über dieses Thema veröffentlicht. Die Angaben von BIEDERMANN und SNOW über das *Caffeïnnitrat* sind deshalb ungenau, weil dieses Salz kein Krystallw. enthält. Auſser den von letzteren Beiden beschriebenen *Sulfaten* hat Vf. auch noch ein krystallwasserfreies, $C_8H_{10}N_4O_2.H_2SO_4$, erhalten, welches beim Liegen an der Luft 1 Mol. W. aufnimmt. Ein Sulfat + 1 Mol. H_2O scheidet sich auch zuweilen direkt aus der alkoh. Caffeïnlsg., die H_2SO_4 enthält, aus. Zur Darst. des *Acetats* wurde Caffeïn in Eg. unter Erwärmen gel.; die Krystalle besaſsen die Zus. $C_8H_{10}N_4O_2$ $(C_2H_4O_2)_2$. Mit gleicher Leichtigkeit bildet sich das *Propionat*. Mit Ameisensäure, Buttersäure und Valeriansäure gelang es nicht, Verbb. zu isolieren; wahrscheinlich sind diese Salze derart zersetzlich, daſs es nicht möglich war, einheitliche Verbb. zu erzielen. Hinsichtlich des *Citrates* sind die Ansichten geteilt; als 5 g Caffeïn und 5 g Citronensäure in 10 g Wasser unter Erwärmen gelöst wurden, krystallisierte nach dem Einengen zur Sirupkonsistenz u. Stehen über konz. H_2SO_4 unverändertes Caffeïn in geringer Menge aus, während sich die Hauptmenge in blumenkohlartigen Gebilden von der Zus. $C_8H_{10}N_4O_2.C_6H_8O_7$ ausschied. (Pharm. Centr.-H. **34**. 251. 4/5.) PROSKAUER.

G. Bertrand, *Die chemische Zusammensetzung des Niaoulïöls*. Der Niaouli (Melaleuca viridiflora, BROGNIART u. GRIS) ist ein in Neucaledonien wachsender Baum, dessen frische Blätter bei der Dest. mit W. ca. 2,5% ihres Gewichts blaſsgelbes, etwas grünlich schillerndes, im Geruch an Cajeput erinnerndes Öl geben. Die Konsistenz ist ölig, D_{12}. 0,922, Drehung des Lichtes 0° 42′ nach rechts. Durch successive Anwendung von Kalilauge, Na-Disulfit und Verseifung lieſsen sich Spuren von Valeriansäure, Benzaldehyd und Valeriansäureäther nachweisen. Beim Erhitzen fängt das Öl bei 167° regelmäſsig zu destillieren an, wobei sich ein unangenehmer Geruch entwickelt, der von einem schwefelhaltigen Körper herrührt. Vier Fünftel des Öles gehen unter 180° über und lassen sich in zwei Fraktionen K. 155—156° und K. 173—175° trennen. Die erste Fraktion besteht aus einem *Terpen*. Dasselbe bildet eine bewegliche Fl., die nach Terpentinöl riecht, D_{12}. 0,865, $[\alpha]_D = +36° 03'$, Zus. $C_{10}H_{16}$. Mit gasförmiger HCl erhält man daraus ein krystallisiertes Monochlorhydrat, das in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D = +25° 09'$ zeigt.

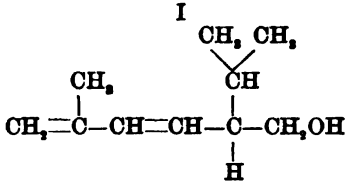
Das zwischen 174—175° übergehende Destillat ist ein Gemenge, das sich durch Dest. nicht trennen läſst, es gesteht unter —6° zu einem krystallinischen Brei, den man auf einem mit einer Kältemischung umgebenen Trichter absaugt. Die Krystalle bestehen aus *Eukalyptol* und schm. bei +1° zu einer campherartig riechenden, optisch inaktiven Fl., die bei 175° sd., D_{12}. 0,930, DD. 5,28 (berechnet nach $C_{10}H_{18}O$ 5,34). Mit trockner HCl bei —10° behandelt, erhält man eine unbeständige Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2HCl$, die W. sofort in Eukalyptol und HCl zers. Die Fl. von der das Eukalyptol möglichst getrennt ist, hat die Eigenschaften eines Gemisches von Euka-

lyptol und eines KW-stoffes $C_{10}H_{16}$, der aber linksdrehend sein muſs, etwa —20°, u. ein Citren darstellt.

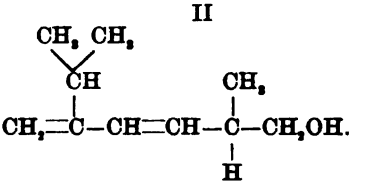
Die über 180° übergehende Fraktion des Niaouliöls bildet eine sirupartige Fl., die bei —50° erstarrt. Rührt man die Krystalle in die übrige Fl., so erstarrt dieselbe sofort bei gewöhnlicher Temperatur, und diese Krystalle schm. erst bei etwa +30°. Man erhält so eine sirupartige Fl. von der Formel $C_{10}H_{18}O$, K. 218°, die alle Eigenschaften des Terpilenols von BOUCHARDAT und LAFONT zeigt. Nur ist die Substanz aus Niaouliöl schwach linksdrehend $[\alpha]_D = -2° 10'$, während das synthetische Terpilenol inaktiv ist. (C. r. **116**. 1070—73. [5/8.*].) SACHSSE.

Ph. Barbier, *Konstitution des Licareols* (vgl. **92**. I. 714; **93**. I. 1024). Das Licareol giebt durch Oxydation den Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ (Licareal), und Licarylsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, durch Einw. von Brom entsteht das Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4O$. Diese Eigenschaften zeigen, daſs das Licareol ein primäres Alkohol mit offener Kette ist, der zwei Äthylenbindungen enthält und durch die Formel $C_9H_{15}.CH_2OH$ dargestellt werden kann. Die Unters. hat sich nun mit dem Reste C_9H_{15} zu befassen, der auſser den beiden Äthylenbindungen wegen der optischen Aktivität des Licareols noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten muſs. Die glatte Umwandlung des Licareols in ein aktives Limonen, das Licaren, und die Entstehung des bei 72° schm. Carvoxims aus dem Licaren giebt weitere Fingerzeige. Die Bildung des Carvoxims zeigt, daſs der KW-stoff C_9H_{15} die Gruppe —CH=CH— enthält. Nach den weiteren Beziehungen zwischen diesem Oxim einerseits u. dem Carvol und Carvacrol anderseits muſs man in dem Reste C_9H_{15} die Existenz der Gruppen $(CH_3)_2$=CH— (Isopropyl) und CH_3— annehmen, die so stehen, daſs sie nach Schlieſsung der Kette durch Entwässerung in p-Stellung zu einander treten. Endlich muſs die primäre Alkoholgruppe $CH_2.OH$, auf deren Kosten sich die Entwässerung vollzieht, sich in einer solchen Stellung befinden, daſs die Bildung eines p-substituierten Hydrobenzolringes eintreten kann. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen kommt man zu den Formeln I oder II für das Licareol:

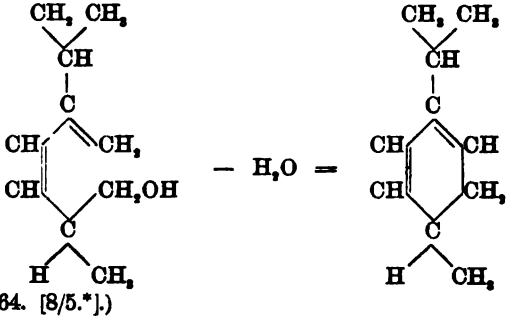
I



II



Die Formel I müſste durch Oxydation Valeriansäure geben, was nicht der Fall ist, und damit gewinnt II einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Die Umwandlung von Licareol in Licaren würde dann folgendermaſsen verlaufen:



(C. r. **116**. 1062—64. [8/5.*].) SACHSSE.

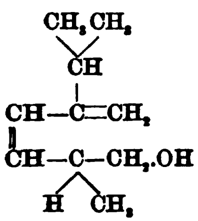
Ch. Barbier, *Licarhodol.* Bei der Rk. von Essigsäureanhydrid auf Licareol bei 150° entsteht neben Licaren, ein Essigsäureäther, der der Formel $C_9H_{15}.CH_2O.C_2H_3O$

entspricht. Derselbe ist eine farblose Fl., stark nach Angelikasäure riechend, K. 135° unter 21,5 mm Druck, D_0. 0,9298; Brechungsindices n_r = 1,4594, λ_r = 645, n_b = 1,4734, λ_b = 452,6 bei 19,5°. Der Ä. wirkt schwach auf polarisiertes Licht u. giebt eine Drehung von —0,32° bei einer Schicht von 0,2 m Dicke. Alkoh. Kali verseift den Ä. rasch und bildet einen neuen A., den Vf. *Licarhodol* nennt. Der Licarhodol, $C_{10}H_{18}O$, bildet eine farblose, ölige, nach Rosen riechende Fl., K. 122° unter 19 mm Druck, D°. 0,8952, Brechungsindices bei 15,3°: n_r = 1,4740, λ_r = 645, n_b = 1,4893, λ_b = 452,6. Bei 0,2 m Schichtenstärke und bei 20,4° ist die Drehung —1° 14′. Bei Oxydation giebt der Licarhodol den Aldehyd $C_{10}H_{16}O_2$, der 2 Mol. Brom fixiert. Die Produkte durch energische Oxydation sind identisch mit den Produkten aus Licareol unter denselben Umständen. Durch trockne HCl erhält man aus dem Licarhodol das Dichlorhydrat $C_{10}H_{18}Cl_2$, dessen physikalische und chemische Eigenschaften mit denen des Dichlorhydrats aus Licaren identisch sind.

Der Licarhodol hat also dieselbe Zus. und Konstitution wie das Licareol, seine physikalischen Eigenschaften sind aber verschieden, wie folgende Übersicht zeigt:

	D_0.	Indices		K	Drehung
		n_r	n_b		
Licareol . . .	0,8819	1,4635	1,4775	198—200°	Aktiv
Licarhodol . .	0,8952	1,4740	1,4893	225—227°	wenig aktiv

Der Licarhodol kann nur als eine beständige stereoisomere Form des Licareols angesehen werden. Das Licareol hat nach früheren Mitteilungen des Vfs. die



nebenstehende Konstitutionsformel, die den Äthylenrest CH═CH enthält. Derselbe steht auf der einen Seite mit der Gruppe $CH_2{=}C{-}CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$, auf der anderen mit der Gruppe $CH_2OH{-}C{<}^{CH_3}_{H}$ in Verb. und läſst sich also durch die allgemeine Formel CHR═CHR′ darstellen. Bekanntlich besitzen Verbb. mit dieser Struktur stereochemische Isomerie. Fumarsäure und Maleïnsäure sind die Typen dieser Art von Isomerie. In diesem Falle entspricht das Licareol, die natürliche Form, der Fumarsäure, während die künstliche Form, der Licarhodol, der Maleïnsäure entspricht. (C. r. **116**. 1200—2. [23/5.*].)

SACHSSE.

Joseph Klein, *Über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Santonin.* Vf. hat nun (vgl. **93**. I. 39. 1025) festgestellt, daſs dem Reaktionsprodukt die Formel $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$, bezw. $C_{13}H_{15}Cl.CCl_2.CO$ (mit O-Brücke) zukommt, und schlieſst daraus, daſs im Santonin zwei C-Atome unter sich in Äthylenbindung treten können, daſs Santonin ein δ-Lakton ist, und daſs die Doppelbindung im Trichlorsubdihydrosantogenlakton dem Laktonring angehört. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 982—83. 15/5. [6/3.] Darmstadt.)

WAGNER.

Joseph Klein, *Über eine Mitteilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins.* Zurückweisung der Angaben CANNIZARRO's (**93**. I. 890). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1069—71. 15/5. [15/4.] Darmstadt.) WAGNER.

Americo Andreocci, *Ein Isomeres des Santonins.* Santonin l. sich in konz. Salzsäure und fällt aus dieser Lsg. durch Zusatz von W. unverändert wieder aus. Läſst man aber die salzsaure Lsg. des Santonins bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage in geschlossenen Gefäſsen stehen, so krystallisiert eine dem Santonin isomere

Verb. heraus. Man filtriert auf einem Asbestfilter ab und wäscht zur Entfernung des unveränderten Santonins erst mit ganz konz. HCl, dann mit W. aus, trocknet und krystallisiert aus absolutem A. um. Man erhält glänzende Nadeln, unl. in W., l. in A. und Essigsäure, wl. in Ä. und Bzl., unl. selbst in sd. HCl und in wss. Lsg. von Na-Carbonat, l. in Ätzkali und daraus durch HCl unverändert fällbar, unveränderlich am Lichte, F. 260°. Die elementare Zus. ist die des Santonins. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Einw. Essigsäureanhydrid und geschmolzenes Na-Acetat geben ein schön krystallisiertes Prod. von der Zus. des Monacetylsantonins $C_{17}H_{20}O_4$. Mit Kali verseift und mit HCl gefällt, erhält man daraus die unveränderte Substanz wieder. Vf. glaubt, daſs die —CO—CH_2-Gruppe im Santonin in der neuen Verb. in die —C.OH=CH-Gruppe umgewandelt ist, u. verspricht weitere Mitteilungen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 328—29. [9/4.*].) SACHSSE.

W. K. J. Schoor, *Anemonin und sein Vorkommen.* Es ist seit lange bekannt, daſs viele Ranunculaceen scharfe und selbst giftige Stoffe enthalten, weshalb sie auch vom Vieh gemieden werden, ohne daſs über den giftigen Bestandteil genügende Klarheit herrschte. Es wurde von verschiedenen Forschern erhalten ein giftig wirkender krystallinischer Stoff, Anemonin, daraus eine Säure, Anemonsäure, und ein campherähnlicher Körper, der scheinbar beim Erhitzen in Anemonin und Anemonsäure zerfällt. Für Anemonin wird angegeben, daſs es scharfen Geruch und Geschmack hat, F. 150—151° u. FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. reduziert. — Vf. untersuchte ein von MERK hergestelltes Präparat, bestehend aus rhombischen Krystallen, und fand dafür eine der Formel $C_{15}H_{12}O_6$ entsprechende Zus. Durch Oxydation mit Platinschwamm, Wasserstoff- oder Bariumsuperoxyd oder auch schon allmählich an der Luft geht es in Anemonsäure über. Es ist mit H_2O-Dämpfen flüchtig, nicht aber bei gew. Temperatur an und für sich, F. ist 152°. Vf. untersuchte eine ganze Reihe Ranunculaceen und fand in allen Anemonin. Dasselbe ist ein Herzgift, welches die Funktionen des Zentralnervensystems vernichtet und unter Krämpfen und Lähmungserscheinungen den Tod herbeiführt. (Maandbl. natuurw. **18**. 23—40.) MUHLERT.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Will, *Über die Wirkungen einiger Desinfektionsmittel auf Hefe.* Es wurde eine Reihe von Subst., in erster Linie einige der gebräuchlichsten Desinfektionsmittel in ihrer Einw. auf die Hefe untersucht, um ein Urteil über den Wert derselben für die Brauereitechnik zu gewinnen, u. dann den niedrigsten Konzentrationsgrad kennen zu lernen, welcher selbst bei sehr kurzer Einwirkungsdauer für verhältnismäſsig groſse Hefemengen noch tödlich ist. Zuerst wurden die Verss. mit Kulturhefen angestellt, in zweiter Linie wurde die Wirkung derjenigen Desinfektionsmittel, welche sich in der ersten Versuchsreihe als kräftig erwiesen hatten, auf die beiden vom Vf. beschriebenen Arten von wilder Hefe (**91**. II. 353) und auf eine Art Mycoderma in Reinkultur untersucht, und in einer dritten Reihe kamen die gleichen Desinfektionsmittel und Konzentrationsgrade, welche die vegetativen Zellen der verschiedenen Arten von Hefe unter den gegebenen Versuchsbedingungen abgetötet hatten, auf die Sporen von Kultur- u. von wilder Hefe zur Anwendung. Als Maſsstab für die Abschwächung, bezw. für die Abtötung der Hefe durch die Einw. des Desinfiziens wurde die Verminderung, bezw. vollständige Aufhebung der Gärkraft derselben gewählt.

Die geprüften Desinfektionsmittel waren folgende: Sublimat, Chlorkalk, Chlorwasser, JAVELLE'sche Lauge, Calciumdisulfit, Natriumdisulfit, Eisenvitriol, Eisenchlorid, Kupfervitriol, Zinksulfat, Zinkchlorid, Bismutnitrat, Aluminiumsulfat, Alaun, Aluminiumchlorid, Soda, Kaliumpermanganat, Manganchlorür, Borsäure, Borax, Calcium-

borat, Benzoësäure, Salicylsäure, Oxalsäure, Kreolin und gasförmige, schweflige S. Von diesen 26 Substanzen entsprachen nur wenige der Anforderung, die Hefezellen rasch u. sicher zu töten. Dies waren: $HgCl_2$, Chlorkalk, die alkal. reagierende JAVELLE'sche Lauge, Calciumdisulfit, das rauer reagierende Bismutnitrat, $KMnO_4$, alkoh. Benzoësäure- und Salicylsäurelsg., sowie Kreolin. Von diesen Mitteln bleiben für den Brauereibetrieb nur übrig der Chlorkalk und das Calciumdisulfit, während alle übrigen aus bestimmten Gründen ausgeschaltet werden müssen. Handelt es sich um eine Vernichtung von Hefe, so reichen hierfür speziell vom Calciumdisulfit viel schwächere Konzentrationen aus, als sie bisher gehandhabt wurden; ebenso ist der bisher nur in fester Form gebrauchte Chlorkalk selbst in sehr starker Verdünnung ein ganz vorzügliches Desinfektionsmittel. Eine Lsg. des letzteren, welche nur 0,2% aktives Chlor enthält, zerstört schon bei 2 Minuten langer Einw. das Leben dieser Organismen, und in der gleichen Weise wirkt eine Lsg. von Calciumdisulfit mit 2 g SO_2 im Liter. Für den praktischen Brauereibetrieb wird man an der früher empfohlenen Chlorkalklösung mit einem Gehalt von 1% aktivem Chlor festhalten können und für das Calciumdisulfit eine Konzentration von 1%, also 10 g SO_2 im Liter wählen. Bei der Reinigung der hauptsächlich mit Hefe durchsetzten Brauereigerätschaften ist die Chlorkalklsg. sehr vorteilhaft zu benutzen. Dagegen reicht dieselbe für die Schimmelvegetationen in Kellereien etc. nicht aus, und selbst Lsgg. mit 5,5% aktivem Cl sind machtlos, während Calciumdisulfitlsg. mit 1,3% SO_2 nach einhalbstündiger Einwirkung von Erfolg ist. (Z. ges. Brauw. **16**. 150—52. 161—64. 171—75. 179—82. 189—91. Wissensch. Stat. f. Brauerei. München.) PROSKAUER.

Arthur Richardson, *Der Einfluſs des Lichtes auf die Verhinderung der Fäulnis und auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in organischen Flüssigkeiten.* Es ist oft beobachtet worden, daſs das Licht die Entwicklung von Bakterien und fäulniserregenden Organismen verhindert. Versuche mit Harn bestätigten dies, u. es zeigte sich, daſs der durch Sonnenlicht bei Ggw. von Sauerstoff sterilisierte Harn *Wasserstoffsuperoxyd* enthielt; der Nachweis desselben erfolgte durch die Titansäurereaktion. Im Dunkeln wird durch die Einw. von Sauerstoff auf Harn kein H_2O_2 gebildet. Harn, in welchem schon Fäulnis stattgefunden hat, enthält, nach der Sterilisation durch Erwärmung auf 100° dem Lichte ausgesetzt, kein Wasserstoffsuperoxyd. Substanzen, welche Wasserstoffsuperoxyd zerstören, erleichtern das Wachstum von Mikroorganismen. Zwei Proben sterilisierten Harns wurden dem Sonnenlicht ausgesetzt, wodurch sich in beiden Wasserstoffsuperoxyd bildete. Darauf wurde die eine Probe mit sterilisiertem Mangansuperoxyd versetzt u. beide ins Dunkle gestellt. Die Probe ohne Mangansuperoxyd gab noch nach 14 Tagen Wasserstoffsuperoxydreaktion und zeigte keine Fäulnis; in der anderen Probe blieb die Rk. schon nach 24 Stunden aus, u. nach 14 Tagen enthielt sie eine Schimmelvegetation. In frischem Harn hält sich Wasserstoffsuperoxyd lange Zeit, in gefaultem wird es schnell zerstört. (Dies liegt an der alkalischen Rk. des in Fäulnis übergegangenen Harns. Ref.) (London Chem. Soc. [4/5.*]; Chem. News **67**. 250. 26/5.) BODLÄNDER.

H. Marshall Ward, *Versuche über die Wirkung des Lichtes auf den Bacillus Anthracis.* Die Verss. stellte Vf. auf Agarplatten in analoger Weise an, wie seiner Zeit BUCHNER seine Verss. über die Einw. des Lichtes auf Typhusbacillen (**92**. II. 224. 619). Die mit Milzbrand geimpften Platten wurden in schwarzes Papier gewickelt, in dem bestimmte Buchstaben oder Zeichen ausgeschnitten waren, und 2 bis 6 Stunden lang den direkten oder den durch den Spiegel reflektierten Sonnenstrahlen ausgesetzt. Nach der Belichtung wurden die Platten 48 Stunden lang bei 20° gehalten, wobei die ganze Platte mit Ausnahme der den ausgeschnittenen Zeichen entsprechenden Stellen mit Milzbrandkolonien übersäet waren. Es waren durch die Belichtung selbst die Sporen getötet worden. Auch die Strahlen der Wintersonne

waren dies im stande. Diese Wirkung ist nicht auf die Wärme der Strahlen zurückzuführen, da auf in sterilisiertem W. aufgeschwemmte Milzbrandsporen die Wintersonne stärker einwirkte, als das elektrische Licht; die Wirkungen des blauen Endes des Spektrums waren stärker, als die des roten. (Proc. of the Royal Soc. **52**. Nr. 318. 393; Naturw. Rundsch. **8**. 205—6. 22/4.) PROSKAUER.

Hugo Knochenstiern, *Über den Keimgehalt der Dorpater Marktmilch nebst einigen bakteriologischen Untersuchungen von Frauenmilch.* Vf. hat Dorpater Marktmilch, welche verschiedenen Bezugsquellen entstammte, untersucht und die aus gröfseren Milchwirtschaften in den Handel gebrachte Milch am keimärmsten befunden. Es handelt sich hier um eine Milch, welche gleich nach dem Melken der Kühe einer sorgfältigen Behandlung unterworfen wird. Aber selbst in diesem Falle steigt die Bakterienanzahl über Million im Kubikzentimeter an.

Für Frauenmilch kam Vf. zu folgenden Resultaten: Die nach Reinigung der Warze mit Sublimat und A., resp. A. allein, aus der gesunden Brust einer gesunden Frau entleerte Milch enthält oft Keime, unter denen der Staphylococcus pyogenes albus am häufigsten vorkommt. Er scheint von aufsen in die Milchsinus eingewandert zu sein, entfaltet aber dort keine pathogenen Wirkungen. Aufserdem kommen noch mehrere Arten von anderen Kokken und einige Bacillen vor; jede einzelne Spezies ist aber im Vergleich mit dem Staphylococcus pyogenes albus viel seltener. Einmal wurde weifse Hefe gefunden. (Diss. Dorpat. 1893. 10/3.) PROSK.

Wermischeff, *Untersuchungen über die essigsäurebildenden Mikroben.* Vf. erhielt aus gewöhnlichem Essigpilz sechs verschiedene Formen. Fünf derselben gaben dieselbe Form der Essiggärung, nämlich das dünne Essighäutchen, das eventuell auch, besonders wenn es älter wird, in Flocken zu Boden sinkt. Eine sechste Form gab stets schleimige Häute, die bald zu Boden sanken u. an der Oberfläche sich wieder erneuerten. Dieselben werden bekanntlich in der Industrie nicht gern gesehen. Doch scheint ihre essigbildende Kraft nicht geringer zu sein als die der gewöhnlichen Form. Die erste Form, Häutchen oder Flocken, besteht aus Kolonien des gewöhnlichen Essigpilzes, die schleimige Form besteht scheinbar aus Stäbchen, die bei genauer Betrachtung u. Mk. aus Ketten von Kokken bestehen, etwas länglicher als die gewöhnliche Form. Dieselben geben bei successiver Behandlung mit Schwefel und Jod eine Blaufärbung. (Ann. Inst. Pasteur 1893. Februar; Mon. scient. [4.] **7**. I. 407—9.) MUHLERT.

W. Pukall, *Über Thonfilter, ihre Eigenschaften u. ihre Verwendung in chemischen und bakteriologischen Laboratorien.* Als Hauptübelstand der Chamberlandfilter und der BERKEFELDT'schen Kieselguhrfilter ist zu betrachten, dafs dieselben aus einer mürben, zerreiblichen M. bestehen und oft in keine dichte Verb. mit der Leitung zu bringen sind. Ein widerstandsfähiges Filter hat der Vf. aus einer Mischung von Kaolinen verschiedener Lagerstätten hergestellt, die sich in beliebige Formen bringen läfst und bei sehr hoher Temperatur recht hart gebrannt wird. Die zweckmäfsigste Form der Filter schien ein Ballon von der Form des Gefäfses *a* in Fig. 5 zu sein. Die Filtration erfolgt von aufsen nach innen unter vermindertem Druck, indem das Filter *a* in das mit der zu filtrierenden Fl. gefüllte Becherglas *d* getaucht und mittels des Rohres *b* mit der Vorlage *c* verbunden wird, welche durch die bei *e* angebrachte Verb. mit der Wasserstrahlluftpumpe evakuiert wird. Die Filtration erfolgt sehr schnell bei klaren Fll. u. solchen, in denen Ndd. suspendiert sind; Schwierigkeiten verursachen Körper, die sich wie das Caseïn in der Milch oder die Stärke in W. in einem halbgelösten Zustande befinden. Auch das Leitungswasser filtriert nach längerem Gebrauch der Filter mit stark verminderter Geschwindigkeit, weil sich auf dem Filter ein schlüpfriger Schlamm ablagert, der nur durch Behandlung mit Säuren oder schwache Erhitzung entfernt werden kann. Die Filter

werden in der Berliner Königl. Porzellanmanufaktur mit einem inneren Raume von 50, 135 und 1000 ccm hergestellt, und es filtrieren durch sie bei 70—72 cm äußerem Druck in der Stunde resp. 5, 9 und 29 l destillierten W. oder frisch filtrierten Leitungswassers. Das Filtrat ist vollkommen rein und klar, Ndd. können leicht ausgewaschen werden, Säuren u. Alkalien können heiß oder kalt filtriert werden, für Bakterien sind die Filter undurchlässig, und nach erfolgter Reinigung können sie wieder verwendet werden. Angaben über die bakteriologische Prüfung des Filtrates werden nicht gemacht; es scheint aber, daß eine solche von BRIEGER und BUTTERSACK mit gutem Erfolge vorgenommen worden ist. Für quantitative Analysen lassen sich die Filter weder in dieser, noch in einer anderen Form verwenden, weil die rauhe Oberfläche das Ablösen getrockneter Ndd. erschwert, und weil die Filter nicht über dem Bunsenbrenner oder der Gebläselampe geglüht werden können, ohne zu springen. Nur in der Gasmuffel ist bei allmählicher gleichmäßiger Erwärmung starke Erhitzung der Filter möglich. — Mit den Filtrierballons lassen sich viele Vorlesungsversuche über die Kapillarwirkung der Filterporen und über die Diffusion von Gasen durch dieselben anstellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1159—72. 15/5. Berlin. Kgl. Porzellanmanufaktur. 4/5.) BODLÄNDER.

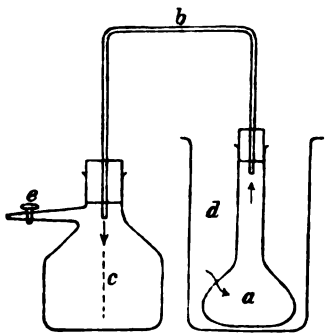


Fig. 5.

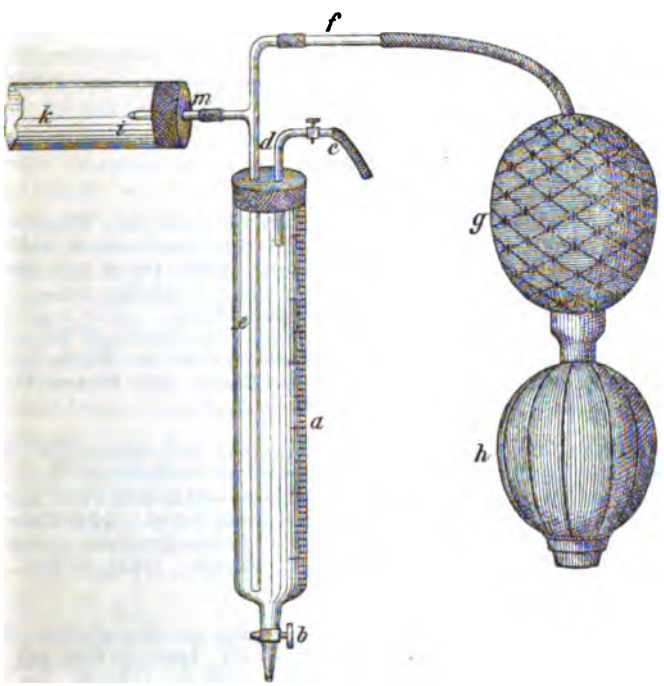


Fig. 6.

A. B. Griffiths, *Über eine neue Methode zur bakteriologischen Untersuchung von Wasser.* Die Methode ist eine Erweiterung derjenigen, die von HESSE zur Luftuntersuchung vorgeschlagen worden ist. Von dem zu untersuchenden W. wird durch Ansaugen bei *c* (Fig. 6) eine gemessene Probe in die Pipette *a* gebracht und, wenn es erforderlich ist, darin mit sterilisiertem W., das man durch das Rohr *d* zufliefsen läfst, verdünnt. Durch Drücken auf das Gummigebläse *gh* wird ein bei *f* durch Baumwolle filtrierter Luftstrom in das Rohr *k* gepreſst, der bei geschlossenen Hähnen *b* und *c* das W. aus der Pipette in dem Rohre *e* hebt und bei der Öffnung *i* als feinen Spray in dem Cylinder *k* verteilt. Die Wände von *k*, welches 90 cm lang u. 5 cm weit ist, sind mit einer dünnen Schicht Nährgelatine bedeckt, auf welcher sich die Wassertröpfchen allmählich festsetzen. Man verschliefst das Rohr *m* und bringt das Rohr *k*, dessen anderes Ende durch einen Baumwollpropfen verschlossen ist, in einen Brütapparat. Der Wasserspray dringt bis in $^3/_4$ der Länge von *k* vor. Als Vorzug der Kultur in dem Rohre *k* vor der Plattenkultur nach KOCH wird gerühmt, dafs eine Zerstörung von Keimen beim Schmelzen der Gelatine nicht eintreten kann, dafs die Keime an der Stelle wachsen, wohin sie zuerst gebracht sind, dafs das Rohr besser gegen Infektion geschützt ist, als eine Platte, und dafs die gemessene Flüssigkeitsprobe direkt in den sterilisierten Apparat gelangt. Sowohl aërobe wie anaërobe Mikroben entwickeln sich in dem Rohr. Unterss. verschiedener Proben Wasser aus Themse, Seine und anderen Flüssen, sowie von Teich-, Regen- und Pfützenwasser ergab in allen Fällen eine um 1—3% höhere Zahl von Kolonien bei Anwendung der Methode des Vfs. als bei derjenigen von KOCH. (Chem. News **67**. 234—36. 19/5.)

BODLÄNDER.

Patente.

C. Ullmann, Frankfurt a. M., *Verhütung des Springens von Einschmelzröhren.* Der häufigsten Ursache des Zerspringens gläserner Einschmelzröhren kann man dadurch erfolgreich begegnen, dafs man von aufsen einen Druck auf dieselben einwirken läfst. Die Röhren haben dann nur die Differenz zwischen Innen- u. Aufsendruck auszuhalten und sind somit viel widerstandsfähiger. Zur Ausführung des Verf. bringt man die wie gewöhnlich gefüllte und zugeschmolzene Einschmelzröhre in eine weitere aus Metall, füllt den Zwischenraum etwa zur Hälfte mit Ä., Bzn. oder dergl. an und verschraubt die umhüllende Röhre. Das weitere Verf. ist das sonst übliche. (Patentbl. **14**. 558. DRP. 68 536. 9/12. 91.)

P. W. Hofmann, Ludwigshafen a. Rh., *Reinigung von organischen Säuren und Phenolen.* Das im Hauptpatente für die Reinigung von Salicylsäure beschriebene, in der Behandlung der Lsg. dieser Säure mit Zinnchlorür bestehende Verf. läfst sich auch auf die Reinigung anderer organ. Säuren (beispielsweise der m- und o-Kresotinsäuren, der Anissäure, Vanillensäure, Veratrinsäure und Protocatechusäure) u. von Phenolen (beispielsweise Resorcin) ausdehnen. (Patentbl. **14**. 430. DRP. 67 696. 27/3. 92.; I. Zus.-Pat. zu 65 131. 19/3. 92. — C. **93**. I. 71.)

P. W. Hofmann, Ludwigshafen a. Rh., *Reinigung von organischen Säuren und Phenolen.* In dem Verfahren des Patentes Nr. 65 131, bezw. 67 696 zur Reinigung von Salicylsäure, bezw. organischen Säuren und Phenolen können an Stelle von Zinnchlorür auch andere lösliche Zinnsalze, wie z. B. schwefelsaures Zinnoxyd, verwendet werden. Das Verfahren bleibt dasselbe. (Patentbl. **14**. 430. DRP. 67 893. 19/5. 92.; II. Zus.-Pat. zu 65 131. 19/3. 92. u. I. Zus.-Pat. zu 67 696 vorstehend.)

Schluſs der Redaktion: den 20. Juni 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 2. 12. Juli.

Organische Chemie.

Theodor Richard Krüger, *Über Ätherschwefelsäuren sekundärer Alkohole.* Solche waren bisher nicht bekannt, Vf. beschreibt Ba- und Strychninsalz der *Äthylpropylätherschwefelsäure*, $BaC_{12}H_{26}S_2O_8$, Nädelchen, und $C_{12}H_{26}S_2O_8(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2$, monokline oder rhombische Täfelchen. Die Ätherschwefelsäuren aus sekundären Alkoholen zersetzen sich leichter in KW-stoff u. Schwefelsäure als die aus primären Alkoholen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1203—4. 29/5. [18/8.] Leipzig.) WAGNER.

C. Moureu, *Über eine neue Darstellungsart der Akrylsäure (Propenoylsäure).* Da die bekannten Methoden zur Darst. der Akrylsäure keine genügenden Ausbeuten geben, ging der Vf. von der β-Chlor-, resp. Brompropionsäure aus, die als halogenhaltige Säuren mit β-Stellung des Halogens nach FITTIG bei Behandlung mit Kalilauge eine ungesättigte Säure geben mußten. Zur Darst. von *β-Chlorpropionsäure* leitet man in trocknes Akroleïn HCl-Gas ein u. oxydiert das krystallisierte Produkt durch rauchende HNO_3, D. 1,47. Die Ausbeute der bei 41° schm. Säure beträgt 90% der theoretischen. In ähnlicher Weise erhält man die bei 62° schm. *β-Brompropionsäure.* Durch Erhitzung beider mit etwas mehr als der theoretischen Menge wss. Natron- oder Kalilauge, Versetzen mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Dest. mit Wasserdampf erhält man 80% der theoretischen Menge *Akrylsäure.* Aus dieser wurde durch Zusatz von Phosphoroxychlorid zu der Lsg. der Säure in Vaselinöl und Dest. das *Chlorid des Akryls (Propenoyls)* dargestellt. Dasselbe, $CH_2:CH.COCl$, ist eine farblose, an der Luft rauchende Fl., die zu Thränen reizt und K_{760}. 75—76°, D^0. 1,14 besitzt. Durch Zufügung von Brom zu der Chloroformlsg. des Säurechlorids geht dasselbe in das *Chlorid des $\alpha\beta$-Dibrompropionyls (2,3-Dibrompropionoyls)* über. Dasselbe hat K_{760}. 191—193°, K_{27}. 97—99°, D^0. 2,181, ist eine farblose, zähe Fl. und wird durch warmes W. schnell in die bei 64° schm. *$\alpha\beta$-Dibrompropionsäure* u. HCl gespalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 386—92. 5/6. Lab. v. FRIEDEL.) BOEHL.

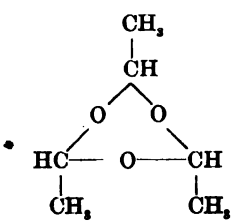
A. Rosenheim, *Über einige neue Verbindungen der Oxalsäure.* (Vorläufige Mitt.) Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäurehydrat liefern mit Oxalatlösungen Doppelverbb., von denen analysiert sind: $K_2OW_2C_2O_8 + H_2O$, weiße Schuppen; $C_2H_2O_4.Mo_2 + 2H_2O$; $(NH_4)_2OMo_2C_2O_8 + H_2O$, Nadeln; $(NH_4)_2O.2Mo_2.C_2O_8$, Schuppen; $(NH_4)_2O.2M_2.2C_2O_8 + 3H_2O$; $3(NH_4)_2.OV_2O_5.4C_2O_8 + 4H_2O$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1191—94. 29/5. [9/5.] Berlin N.) WAGNER.

Freundler, *Drehung der Weinsäureäther.* Die Lsgg. der Weinsäureäther vom Typus des *Diacetylweinsäuremethyläthers* drehen in 5%igen Lsgg. in Aceton, absoluten oder 94%igen A. so, wie es nach der Drehung der reinen Äther zu erwarten war. In Lsgg. der Äther in Chlf., Bzl. oder Tetrachlorkohlenstoff wird die Drehung erniedrigt u. geht sogar in vielen Fällen in Linksdrehung über. Die Differenz zwischen dem Drehungsvermögen der Lsgg. in den erstgenannten Lösungsmitteln und demjenigen der Lsgg. in den übrigen Fll. beträgt etwa 10°. Wahrscheinlich bilden sich in diesen Fällen Molekularverbb. mit den Lösungsmitteln, die sich bei Temperaturerhöhung dissociieren. Bei Temperaturerhöhung steigt das Drehungsvermögen der Wein-

säureäther. Die Einw. der Konzentration ist je nach dem Lösungsmittel verschieden. Bei Lsgg. in Aceton steigt die Drehung mit fallender Konzentration, bei Lsgg. in Chlf. findet das Umgekehrte statt, und das spricht für die Existenz von Molekularverbb. Die Abweichungen vom Gesetz von GUYE lassen sich wahrscheinlich vielfach auf den Einfluſs des Lösungsmittels zurückführen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 338. [12/5.*].) BODLÄNDER.

P. Genvresse, *Über den Brenztraubensäureäther und über sein unter dem Einfluſs von Salzsäure entstehendes Kondensationsprodukt.* Zur Ergänzung der kurzen Mitteilung (**93**. I. 600) diene nach dem vorliegenden Original, daſs reiner *Brenztraubensäureäther* durch Sättigung der Lsg. von Brenztraubensäure in A. mit HCl dargestellt wurde. Der Ä. ist eine farblose Fl., l. in W., A. und Ä., hat K. 144° ohne Zers. und wird in äth. Lsg. mit NH_3-Gas bei 18° behandelt in eine unbeständige, krystallisierte Verb. verwandelt, die in A. und Ä. wl., in W. ll. ist. Ebenso wie der Acetessigester (**91**. II. 577; **88**. 1527) kondensiert sich der Brenztraubensäureester bei Behandlung mit trocknem HCl-Gas. Es entsteht der *Diäthyläther der Methyl-2-penten-2-on-disäure*, $\begin{matrix}CH_3.C.CO_2.C_2H_5\\ \|\\ CH.CO.CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Derselbe ist eine hellrosa gefärbte Fl., die K_{20}. 170—172° und K_{760}. 225° besitzt; D. ist 1,161. In W. ist die Verb. unl., in A. l.; durch W. wird sie auch beim Kochen nicht zers. Die durch Verseifung hergestellte freie Säure wurde nicht krystallisiert erhalten. Analysiert wurden deren wasserfreies Silbersalz und das mit $2^1/_2$ Mol. W. krystallisierende Kupfersalz. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 377—80. 5/6. Lab. v. FRIEDEL.) BODLÄNDER.

C. Friedel, *Über den Metaldehyd.* Ein Präparat von Metaldehyd hatte sich teilweise in Paraldehyd und etwas Aldehyd verwandelt (vgl. TRÖGER **93**. I. 85). Der Vf. schreibt diese Umwandlung der hohen Temperatur des vorigen Sommers zu. Durch Erwärmung von Metaldehyd auf 60—65° in einem geschlossenen Rohre kann diese Umwandlung in wenigen Tagen bewirkt werden. Da Metaldehyd wahrscheinlich das gleiche Molekulargewicht hat wie Paraldehyd, d. h. das Dreifache des Aldehyds, und da die Bindung der Aldehydmoleküle wegen der leichten Überführung der drei Isomeren in einander nur durch die Sauerstoffatome bewirkt sein kann, kommt wahrscheinlich dem Metaldehyd wie dem Paraldehyd die nebenstehende Formel zu. Die beiden Körper unterscheiden sich aber von einander stereochemisch, indem in einem alle drei Methylgruppen sich auf einer Seite der Ebene des Ringes, also in cis-Stellung befinden, während in dem anderen, der trans-Verb., eine Methylgruppe sich auf einer anderen Seite befindet als die beiden anderen. Da Metaldehyd monoklin krystallisiert, ist es vielleicht die trans-Verb. Die Krystallform des Paraldehyds ist nicht bekannt; sie müſste entsprechend der Symmetrie des cis-Moleküls rhomboedrisch sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 384—86. 5/6.) BODLÄNDER.



Moureu, *Substitutionsprodukte des Akrylamids.* Das Akrylamid polymerisiert sich bei 150—155°. Von seinen Substitutionsprodukten können *Methyl-* und *Äthylakrylamid* ohne Zers. im Vakuum dest. werden. Die substituierten, aromatischen Akrylamide zersetzen sich bei geringer Erwärmung, ohne bei der trockenen Dest. Chinoline zu geben; die Bildung letzterer war zu erwarten, weil das verwandte Akroleïnanilin bei der trockenen Dest. Chinolin bildet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 337—38. [12/5.*].) BODLÄNDER.

L. Balbiano und **O. Severini**, *Säuren der Pyrazolreihe.* (Gaz. chim. ital. **23**. I. 309—19. 30/4. — C. **92**. II. 968; **93**. I. 601.) SACHSSE.

L. Balbiano, *Phenyläthyldimethylpyrazol.* (Gaz. chim. ital. **23**. I. 323—32. 30/4. — C. **93**. I. 419.) SACHSSE.

W. E. Stone, *Die neueren Untersuchungen über die Kohlehydrate.* Vf. giebt eine ausführliche Übersicht über diese Unterss. mit Litteraturangabe. (Agricultural Science 1893. 177—86. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

Paul Balke, *Zur Kenntnis der Xanthinkörper.* Versetzt man eine alkal. Lsg. eines Xanthinkörpers mit FEHLING'scher Lsg. und einem Reduktionsmittel, so entstehen weifse, flockige Ndd. Dieselben können zur *Abscheidung und Bestimmung der Xanthinkörper* an Stelle der Silberverbb. benutzt werden. Die Kupferverb. des *Guanins* gab keine übereinstimmenden Resultate der Analyse. Es scheint, dafs eine Verb. mit Kupferoxydul entsteht von der Zus. $C_5H_5N_5O.Cu_2O$, die infolge der Oxydation des Oxyduls durch die Verb. $C_5H_5N_5O.CuO$ mehr oder minder verunreinigt ist. Ähnliche Gemische gab das *Xanthin*. Zur Darst. von *Heteroxanthin* und *Paraxanthin* verarbeitete der Vf. nach dem in einigen Punkten modifizierten SALOMON'schen Verf. 1600 l Harn. Die Verbb. geben ebenfalls mit FEHLING'scher Lsg. und einem Reduktionsmittel, als welches immer salzsaures Hydroxylamin benutzt wurde, gelatinös flockige, milchweifse Ndd., die Kupferoxydul enthielten, welches allmählich in Kupferoxyd überging. Dagegen gaben die beiden anderen Derivate des Xanthins, *Theobromin* und *Caffeïn*, keine Ndd., und dieses Verhalten kann zur Trennung der Xanthinkörper von einander benutzt werden. Der mit *Harnsäure* entstehende Nd. enthält etwas weniger Kupfer, als der Formel $C_5H_4N_4O_3.Cu_2O$ entspricht, was wiederum auf Beimengung der Kupferoxydverb. zurückzuführen ist. Die Verb. mit *Carnin* enthielt dagegen etwas mehr Kupfer, als der Formel $C_7H_8N_4O_3.Cu_2O$ entspricht. *Adenin* und *Hypoxanthin* gaben gleichfalls unl. Kupferoxydulverbb.

Bei Verss. auf Grund dieser Rk., maſsanalyt. Bestimmung der Xanthinkörper durchzuführen, indem als Endpunkt der Bildung der weifsen Kupferoxydulverbb. derjenige gewählt wird, bei welchem sich freies Kupferoxydul ausscheidet, zeigte sich, dafs konz. Lsgg. der Xanthinkörper sich annähernd richtig titrieren lassen, dafs aber in verdünnten Lsgg. die Kupferoxydulverbindungen sich dissociieren, wodurch die Resultate zu klein werden. — Zur *Abscheidung der Xanthinkörper* aus Extrakten namentlich von Fleisch oder Malzkeimen eignet sich die Bildung der Kupferoxydulverbb. besser als die der Silberverbb., weil letztere sich leicht unter Ausscheidung von Silber zersetzen. — Beim *Nachweis von geringen Mengen Zucker im Harn* mittels der TROMMER'schen Probe ist die Bildung der Kupferoxydulverb. der Harnsäure zuweilen störend, weil das durch wenig Zucker gebildete Kupferoxydul sich nicht ausscheidet, sondern mit den Xanthinkörpern des Harns Verbb. giebt, die kolloidale Lsgg. bilden. — Das von MIESCHER aus Lachssperma dargestellte *Protamin* wird durch nascierendes Kupferoxydul vollständig gefällt und scheint demnach eine einheitliche Verb. zu sein, die zu den Xanthinkörpern in irgend welcher Beziehung steht. Hervorzuheben ist, dafs das Protamin die *Biuretreaktion* zeigt. — *Xanthin* giebt bei Behandlung mit wenig Natronlauge eine wl. Natriumverb. mit einem Atom Natrium, der die Zus. $C_5H_3N_4O_2Na + H_2O$ zukommt. Dieses *saure Natriumsalz* giebt mit mehr Natronlauge eine leicht l. Verb., die zwei Atome Natrium enthält. Das saure Salz erleidet in W. teilweise Spaltung in Xanthin u. Ätznatron.

Bei der Verarbeitung der 1600 l menschlichen Harns wurde ein neuer krystallisierter Bestandteil desselben, das *Episarkin* entdeckt. Dasselbe trat neben dem Hypoxanthin bei dessen Krystallisation auf und unterschied sich von diesem durch die Krystallform. Es läfst sich vom Hypoxanthin trennen, indem man beide in möglichst wenig verd. NH_3 l. und CO_2 einleitet, wobei sich wetzsteinförmige Nädelchen ausscheiden, die, aus h. W. umkrystallisiert, kleine Säulen des Episarkins geben. Es wurden nur 0,4 g der Substanz erhalten; dieselbe scheint die Zus. $(C_4H_6N_3O)_x$ zu besitzen. Das Episarkin ist in h. W. wl., in k. W. fast unl., es ist in seinen Rkk.

am ähnlichsten dem Hypoxanthin und dem Adenin. Der Vf. fügt zum Schluſs eine Tabelle der Rkk. der Xanthinkörper bei. (J. pr. Chem. [2.] **47**. 537—67. 8/5.) BODL.

A. Töhl u. **A. Müller**, *Über das Verhalten einiger Halogenderivate des Pseudocumols gegen Schwefelsäure.* (Vergl. **89**. II. 322. 323.) *Fluor-ψ-cumol* wird durch H_2SO_4 nicht umgelagert, sondern in die Sulfosäure verwandelt. $Ba[C_6H(CH_3)_3FSO_3]_2 + H_2O$; $C_6H(CH_3)_3FSO_3Na + 4H_2O$, Blätter; Chlorid, F. 36—37°; Sulfamid, $C_6H(CH_3)_3FSO_2NH_2$, Nadeln und A., F. 174°. Chlor führt das Fluor-ψ-cumol in *Dichlorfluor-ψ-cumol*, $C_9Cl_2F(CH_3)_3$, Nadeln aus A., F. 150°, über, daneben entsteht ein Öl, das mit HSO_3Cl etc. in *Chlorfluor-ψ-cumolsulfamid*, $(C_6CH_3)_3F.ClSO_2NH_2$, Nadeln aus A., F. 171°, *chlorfluor-ψ-cumolsulfosaures Natrium*, $C_9ClF(CH_3)_3SO_3Na + H_2O$, Blätter und *Chlorfluor-ψ-cumol*, $C_6(CH_3)_3HFCl$, K. 205°, übergeht. Konz. H_2SO_4 löst dies Chlorfluor-ψ-cumol wieder zur Sulfosäure, rauch. H_2SO_4 bildet Dichlorfluor-ψ-cumol (s. o) u. *Fluor-ψ-cumolsulfosäure*, F. des Sulfamids 174°. Analog erhält man *Dibromfluor-ψ-cumol*, $C_6(CH_3)_3Br_2F$, Nadeln aus A., F. 143—144°; $C_6(CH_3)_3.FBrSO_3Na + 2H_2O$, Blätter; *Bromfluor-ψ-cumolsulfamid*, $C_6(CH_3)_3F$, $BrSO_2NH_2$, Nadeln, F. 149°. Jodfluor-ψ-cumol wurde aus Fluor-ψ-cumidin (F. des Acetats 118°) erhalten, dies aus Nitrofluor-ψ-cumol, das neben Dinitrofluor-ψ-cumol F. 74—76°, beim Nitrieren des Fluor-ψ-cumols entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1108—13. 15/5. [5/5.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

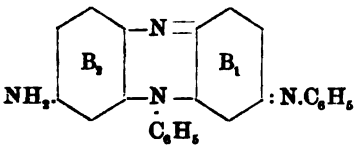
F. Krückeberg, *Weiteres zur Kenntnis des Benzolazocyanessigäthers.* In Fortführung seiner Unterss. (**93**. I. 212) und mit bezug auf die Mitteilung von HALLER und BRANCOVICI (**93**. I. 879) giebt der Vf. über einige weitere Verss. kurzen Bericht. Der α-Benzolazocyanessigäther hat F. 125°, der isomere β-Äther F. 82°; beide sind inaktiv. Ein Körper vom F. 106—108° ist wahrscheinlich ein molekulares Gemisch beider. Das Benzoylderivat wird durch Kalilauge unter Abspaltung von Benzoësäure in Benzolazocyanessigester zurück verwandelt; das Äthylderivat dagegen giebt ein Salz der Äthylbenzolazocyanessigsäure. Auch das durch Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Kaliumbenzolazocyanessigäther erhaltene Carboxäthylderivat, $CN_2(CO_2.C_2H_5)C_6H_5.CN.CO_2.C_2H_5$, wird leicht unter Regenerierung des Benzolazocyanessigäthers zersetzt. — Auch die mit o- und p-Diazotoluolchlorid aus Cyanessigäther erhaltenen Körper bilden je zwei isomere Formen: *α-o-Toluolazocyanessigäther* hat F. 85°, die β-Verb., F. 133°, die α- und β-p-Toluolazocyanessigäther haben resp. F. 118° und F. 74°. — Über die Einw. von salpetriger Säure, Kalilauge, HCl und Säurechloriden auf die isomeren Äther sind Verss. im Gange. (J. pr. Chem. [2.] **47**. 591—92. Leipzig. 7/5.) BODLÄNDER.

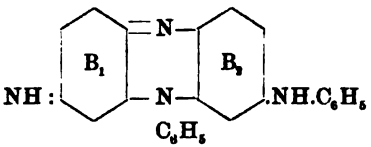
Pietro Gucci, *Spaltung der Phtalide durch Alkalien.* In seiner letzten gemeinsam mit CANNIZZARO ausgeführten Arbeit (**92**. II. 869) hat Vf. eine einbasische Säure $C_{11}H_{10}O_4$ beschrieben, die sich durch Einw. von Alkalien in Aceton und Isophtalsäure spalten läſst. Die Säure wurde als Dimethylphtalidcarbonsäure bezeichnet. Aus den Verss. von BAEYER und BURKHARDT weiſs man, daſs das Phenolphtaleïn beim Schmelzen mit Kali sich in Dioxybenzophenon und Benzoësäure spaltet, und u. nach HEMILIAN spaltet sich die Diphenylphtalidcarbonsäure unter denselben Umständen in Benzophenon u. Isophtalsäure. Vf. wollte daher untersuchen, ob auch die mit Alkoholradikalen substituierten Phtalide sich in ähnlicher Weise verhielten, wie man nach dem oben erwähnten Beispiel der Dimethylphtalidcarbonsäure annehmen muſs. Das *Dimethylphtalid*, nach seiner Konstitution das nächste Verwandte dieser Säure, wurde zunächst der Unters. unterworfen.

Das Dimethylphtalid wurde nach dem Verf. von WISLICENUS dargestellt u. mit allen Eigenschaften, die KOTHE beschrieben, erhalten. Bei seiner Spaltung mit Ätznatron erhält man Aceton und Benzoësäure, wodurch auch die der Säure $C_{11}H_{10}O_4$

gegebene Konstitutionsformel ihre Bestätigung findet. (Gaz. chim. ital. **23**. I. 319—23. 30/4. Rom.) SACHSSE.

Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Zur Konstitution der Mauveïne.* Vff. haben eine neue Synthese des *Phenomauveïns* ausgeführt, es hat sich nämlich das aus Diphenyl-m-phenylendiamin u. Nitrosoanilin gewonnene B_2.4-Anilidoindulin (**93**. I. 477) als identisch mit Phenomauveïn erwiesen, es hat also Formel I oder II, jedenfalls ist es ein symmetrisches Indulin. Das Indazin aus Nitrosodimethylanilin und Di-





phenyl-m-phenylendiamin ist dementsprechend Dimethylphenomauveïn. *Mauveïn* u. *Indulin* unterscheiden sich also nur dadurch, daſs in ersteren die Amidogruppen symmetrisch auf beide Benzolkerne verteilt sind. Wahrscheinlich ist gleiches bei den Safraninen der Fall. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1194—96. 29/5. [10/5.].) WAGNER.

C. Schall, *Über die Dicarbobase Wessel's aus Phenylhydrazin u. Carbodiphenylimid, sowie ringförmige Spaltungsprodukte derselben.* Die Base (**88**. 1157) entsteht auch aus Phenylhydrazin und Diphenylguanidin nach:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + 2NH:C(NHC_6H_5)_2 = 2NH_3 + C_6H_5.NH.N:\left(C\leqslant^{NHC_6H_5}_{NC_6H_5}\right)_2,$$

die Bildung aus Carbodiphenylimid erfolgt nach:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + 2C\vdots(NC_6H_5)_2,$$

die Base kann als β- oder α-Didiphenylformamidylphenylhydrazin bezeichnet werden. Die Base bildet ein Monacetat, $C_{32}H_{27}N_5(C_2H_2O)$, Nädelchen aus A., F. 174°, und ein Monobenzoat, $C_{32}H_{27}N_5(C_7H_5O)$, Nadeln aus A.-Ä., F. 149°, ersterer wird durch Acetanhydrid oder durch Benzoësäureanhydrid u. Sodalsg., letztere durch Sodalsg. unter Bild. von Acet-, bez. Benzanilid gespalten. Daneben entsteht eine Verb. $C_{32}H_{18}N_4O_2$, Blättchen aus A., F. 170°, $C_{27}H_{20}N_4O_2$, Nadeln aus Bzl., F. 172°, deren Entstehung nach z. B.:

$$C_6H_5.N.CO.CH_2.N:\left(C\leqslant^{NHC_6H_5}_{NC_6H_5}\right)_2 + (CH_3CO)_2O =$$

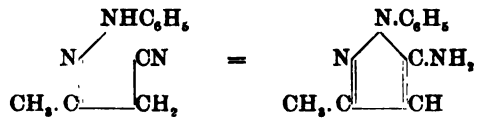
$$2C_6H_5.NH.CO.CH_3 + C_6H_5.N(CO.CH)_2N\leqslant^{CNC_6H_5}_{CNC_6H_5}{>}O$$

erfolgen soll.

Die Verb. $C_{32}H_{18}N_4O_2$ giebt die Tribromverb. $C_{30}H_{12}Br_3N_4O(C_2H_2O)$, F. 224 bis 225°, und eine Nitroverb., $C_{30}H_{15}(NO_2)N_4O$, unter Abspaltung der Acetylgruppe, Nädelchen, F. 197,5°, Salzsäure spaltet Essigsäure ab, es entsteht $C_{30}H_{16}N_4O$, F. 161°. Für diese Verb. wird die Formel $\begin{matrix}C_6H_5N.CH.N.C_6H_5\\ |\ \ |\ \ >O\\ N{:}C.NC_6H_5\end{matrix}$ angenommen, dargestellt wurde ein Tribromderivat, $C_{30}H_{12}Br_3N_4O$, F. 227°, eine Di- und eine Trinitroverbindung, $C_{30}H_{14}(NO_2)_2N_4O$, rote Täfelchen aus Eg., F. 253°, und eine Trinitroverbindung $C_{30}H_{13}(NO_2)_3N_4O$, orangefarbene Nadeln aus Nitrobzl, F. 363°. Die Verbindung $C_{30}H_{16}N_4O(C_7H_6O)$ aus dem Monobenzol der Dicarbobase lieferte ein Monobromderivat, $C_{30}H_{14}BrN_4O(C_7H_5O)$, F. 154°, und eine Dinitroverb. $C_{27}H_{18}(NO_2)_2N_4O_2$, F. 200°. — Die Dicarbobase liefert mit Jodmethyl u. Methylalkohol die Verb. $C_{28}H_{22}N_5J$ in zwei bei 258—260° schm. Formen, weiſse Blättchen und gelbe Nadeln, jene gehen

durch Lösen in Eg. in diese über. NaOH liefert einen jodfreien Körper. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1180—91. 29/5. [29/4.] Zürich. Univ.-Lab. Abtlg. MERZ.)
WAGNER.

L. Bouveault, *Über das angebliche Hydrazon des Cyanacetons.* Die von BRUNS (**93**. I. 567) durch Einw. von Phenylhydrazin auf Imidoacetylacetonitril erhaltene bei 97° schm. Verb., welche als Hydrazon des Cyanacetons bezeichnet wird, ist wahrscheinlich ebensowenig ein Hydrazon, wie das vom Vf. dargestellte anscheinende Hydrazon des Propionylpropionitrils (**90**. II. 914). Wie dieses durch Umlagerung aus einem Hydrazon in ein *Amidopyrazol* übergegangen ist, hat wahrscheinlich auch das von BRUNS dargestellte Prod. die gleiche Umlagerung erfahren:



Wenn diese Ansicht richtig ist, müfsten die angeblichen Hydrazone von BRUNS bei gewöhnlichem Druck ohne Zers. destillieren, und sie müfsten, mit salpetriger Säure behandelt, Diazoverbb. geben, die mit Phenolalkaliverbb. Azofarbstoffe bilden. Aus dem Hydrazon des Cyanacetons müfste durch die Einw. von A. *Phenylmethylpyrazol* entstehen. Der Vf. fordert BRUNS auf, an seinem Material zu prüfen, ob diese Annahmen richtig sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 375—77. 5/6. Lyon.) BODL.

L. Bouveault, *Über eine bequeme und schnelle Methode zur Verseifung der Nitrile.* Die Verseifung der aromatischen Nitrile bietet sehr grofse Schwierigkeiten. Vielfältige Versuche ergaben, dafs es am besten ist, erst die Nitrile in die Amide überzuführen und diese durch Behandlung mit salpetriger Säure in die Säuren. Die letztere Reaktion:

$$R.CO.NH_2 + NO_2H = R.COOH + N_2 + H_2O$$

gelingt nur unter ganz bestimmten Bedingungen, nämlich beim Erwärmen der Lsg. des Amids in ziemlich konz. H_2SO_4 auf etwa 50°. Bei 60° ist die Rk. zu stürmisch. Zur Überführung in das Amid löst man das Nitril in der 15—25-fachen Menge 85%iger H_2SO_4 und erwärmt 3—4 Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem der Geruch des Nitrils verschwunden ist, kühlt man auf 30—40° ab, wobei sich Krystalle des Amids abscheiden. Durch Zufügung von wenig konz. H_2SO_4 bringt man diese in Lsg. und bewirkt dadurch zugleich eine Verstärkung der Konzentration der H_2SO_4. In die Mitte dieser Fl. läfst man tropfenweise unter beständigem Umrühren die berechnete Menge einer konz., wss. Lsg. von Natriumnitrit zufliefsen. Dabei entwickelt sich kein Gas; erst beim Erwärmen auf 40—50° findet eine regelmäfsige Entwicklung von Stickstoff statt. Man gieſst, nachdem die Entwicklung beendet ist, in W. und erhält dadurch die Säure. Theoretische Ausbeuten wurden erhalten aus *Benzonitril*, *Dimethylbenzonitril* (1 : 3 : 4), *α-* und *β-Naphtonitril*, sowie aus aliphatischen Nitrilen; doch ist die Methode bei letzteren von geringem Nutzen, da dieselben auch nach den üblichen Methoden der Verseifung gute Resultate geben. — Ob sich bei der Rk. mit salpetriger Säure in geringer Menge eine Nitrosoverb. R.CO.NH.NO als Zwischenprodukt bildet, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Wenn das Nitril sich nicht in H_2SO_4 l., ist die Methode nicht anwendbar. Dieser Fall trat bei dem *Triphenylacetonitril* ein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 368—73. 5/6. Lyon.)
BODLÄNDER.

L. Bouveault, *Über die Darstellung des Triphenylacetonitrils und des Triphenylcarbinols.* Die von E. und O. FISCHER angegebene Darst. des Triphenylacetonitrils aus Triphenylchlormethan, des letzteren aus Triphenylcarbinol und dieses aus Tri-

phenylmethan gab sehr schlechte Ausbeuten. Besser war es, vom Triphenylbrommethan auszugehen, das nach ALLEN und KÖLLIKER durch Einw. von Brom auf geschmolzenes Triphenylmethan gewonnen wurde. Das in ausgezeichneter Ausbeute erhaltene *Triphenylbrommethan* wird besser als durch Behandlung mit W. durch Behandlung mit verd. Natriumcarbonatlsg. in *Triphenylcarbinol* übergeführt. Zur Darstellung von *Triphenylacetonitril* wird Triphenylbrommethan in ähnlicher Weise, wie dies E. und O. FISCHER beim Triphenylchlormethan gethan haben, mit Cyanquecksilber behandelt, das Prod. wird mit Bzl. ausgezogen und aus dem eingedampften Auszug durch Umkrystallisation aus Ä. gereinigt. Das Prod. ist all. in Bzl., unl. selbst in sd. A. und in konz. H_2SO_4, weshalb die Darstellung des Amides aus dem Nitril nicht gelang. Beim Lösen von Triphenylacetonitril in rauchender H_2SO_4 bildet sich ein Sulfoderivat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 373—75. 5/6. Lyon.) BODL.

J. Hausser und **P. Th. Müller**, *Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazokörpern.* Die Vff. rekapitulieren ihre früheren Verss. (**93**. I. 28) über die Zers. der Lagg. von *o-*, *p-* und *m-Diazotoluolsulfat*. Von diesen ist die p-Verb. die beständigste, da ihre wss. Lagg. bei 64° untersucht werden konnten, während die Lagg. der o- und noch mehr der m-Derivate sich schon bei 40° mit größerer Geschwindigkeit zersetzen. Im Vergleich zum Diazobenzolsulfat ergiebt sich, daß der Eintritt der Methylgruppe in p-Stellung die Beständigkeit erhöht, der Eintritt in m- und o-Stellung sie erniedrigt. Bei dem m-Diazotoluolsulfat wird die Konstante der Zersetzungsgeschwindigkeit bei zunehmender Konzentration kleiner. — Es wurde ferner die Zersetzungsgeschwindigkeit der *Sulfate der Diazobenzolcarbonsäuren* untersucht. Auch von diesen ist die p-Verb. die beständigste, dann folgen nach einander o- und m-Verb. Die Konstanten der Zersetzungsgeschwindigkeit sind bei der p- u. o-Verb. unabhängig von der Konzentration, bei der m-Verb. eine lineare Funktion derselben und nehmen bei zunehmender Konzentration ab. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 353—61. 5/6.) BODLÄNDER.

Pietro Biginelli, *Aldehydureïdderivate des Acetessigesters und Oxalessigesters.* In zwei vorläufigen Mitteilungen (**91**. I. 1061; **92**. I. 28) hat Vf. bereits über die Tendenz und auch über einige wesentliche Resultate seiner Arbeit berichtet. Die vorliegende Arbeit bringt Ausführungen u. Ergänzungen.

I. Derivate des Acetylessigesters. a. Aromat. Aldehydureïde. 1. *Benzuramidocrotonsäureester*. Die Verb. entsteht durch Einw. der drei Komponenten (Acetessigester, Benzaldehyd, Harnstoff), durch Einw. von Benzaldehyd auf die Verb. von Harnstoff mit Acetessigester (*β*-Uramidocrotonsäureester von BEHREND) u. durch Einw. von Acetessigester auf die Verb. von Harnstoff mit Benzaldehyd. Es gelang dem Vf. endlich, auch den Benzuramidocrotonsäureester darzustellen, indem er von einer Verb. des Benzaldehyds mit Acetessigester, den Benzalacetessigester von CLAISEN u. MATHIEWS, ausging u. den Harnstoffrest einführte. Von den möglichen Strukturformeln genügt die Formel $CO<\begin{matrix}NH-C(CH_3)=C-CO_2.C_2H_5\\ NH\qquad\qquad\quad CH-C_6H_5\end{matrix}$ den Thatsachen am besten. Giebt man dieselbe als richtig zu, so muß man durch Addition von zwei Atomen H zu dem *Benzuramidobuttersäureester* gelangen. Durch Einw. von Na-Amalgam auf den Crotonsäureester erhält man in der That den Buttersäureester, wie es scheint, in zwei isomeren Formen, von denen die eine bei 229—230°, die andere niedriger schm.

2. *Derivate des m-Nitrobenzaldehyds.* Erwärmt man m-Nitrobenzaldehyd mit Harnstoff und Acetessigester in molekularen Verhältnissen und in Ggw. von wenig A., so erhält man das m-Nitrobenzilidendiureïd von SCHIFF, $NO_2.C_6H_4.CH(NH.CO.NH_2)_2.H_2O$, F. 200°, und das m-Nitrobenzilidenmonoureïd, $NO_2.C_6H_4.CH(NH)_2.CO$. Arbeitet man dagegen in verdünnterer, alkoh. Lag., und läßt man einige Stunden unter Zusatz von einigen Tropfen HCl kochen, so erhält man beim Erkalten eine

aus vier Verbb. bestehende halbkrystallinische M., aus der sich die beiden eben erwähnten Ureïde und der *m-Nitrobenzuramidocrotonsäureester*, sowie der *m-Nitrobenzalacetessigester*, $\begin{matrix}CH_3.CO\\C_2H_5.CO_2\end{matrix}>C=CH.C_6H_4NO_2$, isolieren lassen. Der Nitrocrotonsäureester bildet schöne strohgelbe Prismen, die bei 231—232° schmelzen und sich durch Schwefelammonium reduzieren lassen. Der Nitrobenzalester bildet bei 112° schm. Tafeln.

3. *Cuminuramidocrotonsäureester.* Durch Einw. von Cuminaldehyd auf Harnstoff entsteht das schon von SCHIFF erwähnte, aber nicht näher beschriebene *Cumindiureïd*, $C_8H_7.C_7H_5(NH.CO.NH_2)_2$, F. 175—176°. Bei Einw. des Acetessigesters auf das in Alkohol suspendierte Diureïd erhält man den Cuminuramidocrotonsäureester $CO<\begin{matrix}NH-C(CH_3)=C-CO_2.C_2H_5\\NH\text{————}CH-C_7H_4-C_3H_7\end{matrix}$. Dieselbe Verb. erhält man auch direkt durch Einw. von Cuminaldehyd, Harnstoff und Acetessigester:

$$CON_2H_4 + C_{10}H_{12}O + C_6H_{10}O_3 - 2H_2O.$$

Der Ester krystallisiert in zwei verschiedenen Formen, die bei 161—162°, bez. bei 164—165° schm.

4. *Salicyluramidocrotonsäureester.* Läfst man Salicylaldehyd, Harnstoff und Acetessigester unter den gewöhnlichen Verhältnissen auf einander wirken, so erhält man diese Verb. entweder in weifsen Nadeln, F. 199—200°, oder in Prismen, F. 203 bis 204°. Zu derselben Verb. kann man auch durch Einw. des Salicyldiureïds von SCHIFF, $OH.C_6H_4.CH(NH.CO.NH_2)_2$, auf Acetessigester gelangen.

5. *Einwirkung von Brom auf die Benz- und Salicyluramidocrotonsäuren.* Durch Einw. von Brom auf den Benzuramidocrotonsäureester suchte Vf. zu dem bromierten Benzuramidobuttersäureester zu gelangen. Die gesuchte Verb. liefs sich indes nicht rein darstellen, da sie fortwährend an der Luft Bromwasserstoff entwickelt. Dieselbe Erscheinung trat auch bei dem Salicyluramidocrotonsäureester auf.

6. *Derivate des Cinnamylaldehyds.* Bei Einw. von Zimtaldehyd auf Harnstoff entstehen mindestens vier Ureïde, die sich wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit und schlechten Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur schwierig trennen lassen: *Cinnamyldiureïd*, $C_9H_8.CH:CH.CH(NH.CO.NH_2)_2$, weifses, krystallinisches Pulver, das unter Zers. bei 171—172° schm. *Tricynnamyltetraureïd*, das, wie die nebenstehende Formel zeigt, betrachtet werden kann als zwei Mol. Diureïd, die durch einen dritten Cinnamylrest zusammengehalten werden. Bildet ein weniger weifses u. weniger krystallinisch als das Diureïd aussehendes Pulver, das bei 182—184° unter Zers. schm. Ein *Ureïd*, das bei 212° schm., von den anderen verschieden ist, aber nicht näher untersucht wurde. *Cinnamymonoureïd*, wahrscheinlich von der Struktur $C_6H_5.CH:CH.CH(NH)_2.CO$.

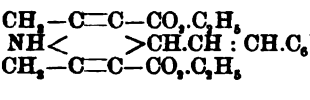
$$\begin{matrix}C_9H_8<\begin{matrix}NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH\end{matrix}>C_9H_8\\C_9H_8<\begin{matrix}NH.CO.NH\\NH.CO.NH_2\end{matrix}\end{matrix}$$

Cinnamuramidocrotonsäureester. Die sämtlichen Cinnamylureïde verhalten sich in derselben Weise, wenn man sie mit Acetessigester und etwas A. kocht. Denselben Ester erhält man auch direkt aus Harnstoff, Zimtaldehyd und Acetessigester:

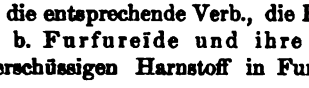
$$CON_2H_4 + C_9H_8O + C_6H_{10}O_3 - 2H_2O = C_{16}H_{18}N_2O_3.$$

Die Formel des Cinnamuramidocrotonsäureesters ist den Formeln der anderen verwandten Verbb. entsprechend $CO<\begin{matrix}NH.C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5\\NH\text{————}CH.CH:CH.C_6H_5\end{matrix}$. Er bildet weifse Nadeln, die bei 243—244° schm. *Benzylidendihydrokollidindicarbonsäure.* Läfst man das Tricinnamyltetraureïd mit Acetylessigester und wenig A. kochen, so erhält man aufser dem erwähnten Produkt, F. 243—244°, als sekundäres Produkt

eine kleine Menge der bei 151—152° schm. Carbonsäure, die wahrscheinlich die nebenstehende Konstitutionsformel hat. Vf. behandelte die geringe, ihm zur Verfügung stehende Menge in alkoh. Lsg. mit Hyponitrit, um den Benzylidenkollidindicarbonsäureester zu erhalten, der rasch mit alkoh. Kali verseift wurde. Aus der alkal. Lsg. wurde durch HCl ein Chlorhydrat erhalten von demselben Verhalten und Aussehen, wie die entsprechende Verb., die EPSTEIN aus der Benzylidenkollidindicarbons. erhielt.



b. Furfureïde und ihre Derivate. 1. *Furfurylpolyureïde.* Schmilzt man überschüssigen Harnstoff in Furfurol, so erstarrt die ganze Masse nach einiger Zeit. Diese Verb. ist das *Difurfuryltriureïd* (siehe nebenstehende Formel), F. 168—169°. Neben diesem Triureïd bildet sich noch ein zweites Ureïd, F. 171—172°, das wegen der geringen Menge nicht untersucht wurde. Auch das Difurfuryltriureïd ist wie die meisten der Aldehydureïde fast unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und zers. sich beim Kochen mit denselben. 2. *Furfuramidocrotonsäureester* entsteht aus dem Triureïd und Acetessigester beim Kochen mit A. u. etwas HCl. Die Verb. krystallisiert aus A. in gelblichen Prismen, die bei 208—209° schm.



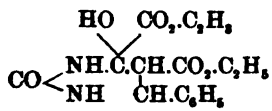
c. Aliphatische Aldehydureïde. 1. *Formuramidocrotonsäureester*, aus Methylenharnstoff und Acetessigester dargestellt, schm. bei 260—261°. 2. *Aceturamidocrotonsäureester*, F. 184° unter Zers. 3. *Acetylendiuramidocrotonsäureester.* Bei Einw. von Glyoxal auf Acetessigester entsteht die Verb. $C_{16}H_{22}N_4O_6$ nach der Gleichung:

$$C_2H_2O_2 + 2(CON_2H_4) + 2(C_6H_{10}O_3) - 4H_2O = C_{16}H_{22}N_4O_6.$$

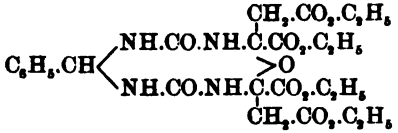
Prismatische Krystalle, die bei 139° schm. Daneben wurde noch die Bildung von Glykoluril und Diacetylendiharnstoff beobachtet.

II. Derivate des Oxalessigesters. 1. *Diäthylbenzuramidoäpfelsäureester (I).* Läßt man Oxalessigester, Benzaldehyd und Harnstoff auf einander wirken, so erhält man diese Verb. neben Diäthylbenzuramidofumarsäureester (vgl. 3). Der Äpfelsäureester bildet weiße, seidenglänzende Nadeln, die bei 183° mit teilweiser Zers. schm. 2. *Teträthylbenzodiuramidodiäpfelsäureester* (II). Man l. die vorige Verb. in der genau nötigen Menge Ätzkali, wobei sich etwas Benzaldehyd entwickelt, und behandelt dann mit CO_2. Es fallen Krystalle aus, ll. in A., F. 156—157°:

I

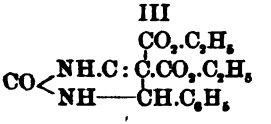


II

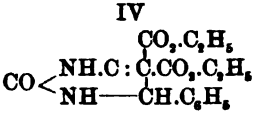


3. *Diäthylbenzuramidofumarsäureester* (III). Entsteht, wie oben bemerkt, gleichzeitig mit 1., scheint in zwei verschiedenen Formen, F. 176—177° und 179° zu bestehen. 4. *Äthylbenzuramidofumarsäureester* (IV). Säuert man die alkal. Lsg. eines der drei erwähnten Ester mit HCl an, so erhält man einen krystallinischen Nd., der nicht ohne Zers. schm.:

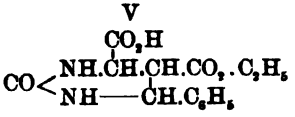
III



IV



V



Der Ester 4 ist eine einbasische Estersäure, die Salze bildet. 5. *Äthylbenzuramidobernsteinsäureester* (V) wird aus 4 erhalten, wenn man dessen Lsg. mit Na-Amalgam behandelt. F. 224—225°.

II. Ureïde aus Ketonen. 1. *Acetonverbindungen.* Aceton, Harnstoff u. Benzaldehyd geben beim Erwärmen in äquimolekularen Mengen mehrere nicht sehr beständige Polyureïde, von denen zwei den Formeln $C_{19}H_{24}N_6O_4$ und $C_{25}H_{30}N_6O_5$ entsprechen. Setzt man dem Gemisch einige Tropfen HCl hinzu, so erhält man ebenfalls mehrere Verbb., von denen eine die der Formel $C_{27}H_{30}N_6O_4$ entsprechende Zus. hat und sich nach der Gleichung:

$$3(CON_2H_4) + 3(C_7H_6O) + C_3H_6O = C_{27}H_{30}N_6O_4 + 3H_2O$$

gebildet hat. Diese Verb. bleibt bei Behandlung mit konz. Kali unverändert und reagiert auch nicht mit salpetriger Säure.

2. *Dibenzoacetophenontetraureïd.* Acetophenon, Benzaldehyd und Harnstoff in äquimolekularen Mengen reagieren nach der Gleichung:

$$4(CON_2H_4) + 2(C_7H_6O) + C_8H_8O = C_{26}H_{30}N_8O_4 + 3H_2O.$$

Die Verb. $C_{26}H_{30}N_8O_4$ bildet ein weifses Pulver, das sich bei 176—180° zers.

3. *Verbindungen des Äthylacetessigesters.* Behandelt man diesen Ester mit Harnstoff und Benzaldehyd, so verhält er sich in ähnlicher Weise wie Aceton und Acetophenon. Man erhält die Verb. $C_{26}H_{36}N_8O_6$ nach der Gleichung:

$$4(CON_2H_4) + 2(C_7H_6O) + C_6H_{14}O_3 = C_{26}H_{36}N_8O_6 + 3H_2O.$$

Die Verb. zers. sich zwischen 181—183°. (Gaz. chim. ital. **23**. I. 360—416. 30/4.)
SACHSSE.

Ugo Alvisi, *Camphergruppe.* (Gaz. chim. ital. **23**. I. 332—41. 30/4. — C. **93**. I. 425.) SACHSSE.

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, *Über die substituierten Isoimide der Camphersäure* (vergl. **93**. I. 566). Vff. veröffentlichen Details ihrer in grofsen Zügen (l. c.) bereits mitgeteilten Untersuchung. — Das *Camphermethylisoimid* wird erhalten durch $1^1/_2$-stünd. Erhitzen von 1 Teil Camphermethylamins. mit 3 Teilen Acetylchlorid auf 80° oder mit 2 Teilen $POCl_3$ auf 100—110°. Es entweicht HCl. Nach dem Erkalten entfernt man zunächst den Überschufs von Chlorid durch Behandeln mit CS_2, l. den öligen Rückstand in W., fügt kohlens. Alkali hinzu und schüttelt mit Ä. aus. Aus der Ä.-Lsg. fällt man durch trockenes HCl-Gas das Chlorid und wäscht es mit trockenem Ä. Dasselbe behandelt man dann mit Alkalicarbonat und A. und läfst die Ä.-Lsg. über H_2SO_4 krystallisieren. Man erhält kleine Krystalle oft von der Form länglicher Täfelchen, F. 134—136°, zl. in A., Ä., Essigäther, Eg., Bzl. und in h. PAe. W. löst Spuren und verwandelt es gleichzeitig in Camphermethylamins., verd. HCl löst es reichlicher u. zers. es auch bald in derselben Weise. Wässeriges Methylamin verwandelt es in Campherdimethyldiamid. Dieses wird durch Versetzen der A.-Lsg. mit Ä. in kleinen Krystallen, F. 244—247°, erhalten. Wird das Isoimid über seinen F. erhitzt, so verwandelt es sich unter Wärmeentwicklung in das gewöhnliche *Camphermethylimid.* — Dieses wurde von Vff. aufserdem neu dargestellt entweder durch Erhitzen von Camphermethylaminsäure oder durch Umsetzung von Campherimidsilber mit Jodmethyl. Aus PAe. und A. umkrystallisiert, bildet es schöne, farblose Krystalle, F. 40—42° (das aus dem Isoimid erhaltene zeigte F. 44—45°), K. 270° (unkorr.), unl. in W. und Alkk. — Das *Campheräthylisoimid* wurde von Vff. ebenso wie die Methylverb. erhalten. Aus PAe. bekommt man es in Täfelchen, F. 80—82°. Das von WALLACH und KAMENSKI (LIEBIG's Ann. **214**. 248) erhaltene isomere Imid hat F. 49—50°. — *Campherbenzylisoimid*, durch Verdunstenlassen der Ä.-Lsg. gereinigt, bildet kleine Täfelchen, F. 63—66°. Das isomere,

von Vff. durch Erhitzen von campherbenzylaminsaurem Benzylammonium erhaltene hat F. 58—62° und bildet grofse, farblose Krystalle. — Die substituierten Isoimide anderer Orthodicarbonss. konnten Vff. bisher nicht in reinem Zustande gewinnen, doch scheinen z. B. bei Phtals. dieselben Rkk. sich abzuspielen.

Zur Bekräftigung ihrer Ansicht (l. c.), dafs den Isoimiden die unsymmetrische Formel $C_6H_{14}\begin{cases}C{=}NR\\ >O\\ C{=}O\end{cases}$ zukommt, können Vff. folgendes anführen. Zunächst konnten sie durch Mol.-Gew.-Bestimmungen nach RAOULT und BECKMANN feststellen, dafs es sich nicht etwa um polymere Verbb. handelt. Ferner konnten sie aus Phtalamins. vermittels derselben zwar nicht das Phtalisoimid, wohl aber die früher (**92**. II. 708) beschriebene Orthocyanbenzoësäure, der ja eine unsymmetrische Formel zukommen mufs, darstellen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 12—22. März. Delft-Amsterdam.) MUHLERT.

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, *Über den o-Äthylcamphersäureäther.* Den in letzter Zeit von verschiedenen Forschern durch Einw. von Natriumäthylat auf Camphersäureanhydrid erhaltenen o-Camphersäureäthyläther haben Vff. in krystallisiertem Zustande dargestellt. Sie l. 1 Mol. Camphersäureanhydrid in absol. A., welcher 1 Mol. $NaOC_2H_5$ enthielt, und dampften auf dem Wasserbade ein, lösten den Rückstand in W., säuerten an, schüttelten mit Ä. aus und liefsen verdunsten. Der Rückstand erstarrte nach einiger Zeit. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Ä. erhielten sie ihn in schönen, ortho-rhombischen, hemiëdrischen Krystallen, F. 46—47,5°. Aus Camphers., A. und HCl-Gas erhielten sie ihn gleichfalls krystallisiert, F. 47—48,5°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 23—25.) MUHLERT.

Hans Rupe und **Carl Maull**, *Über einige Derivate der Camphersäure.* (Vorl. Mitt.) WREDEN erhielt mit Br im Rohr in schlechter Ausbeute das Bromcamphersäureanhydrid, Vff. wandten die VOLHARD'sche Methode an und erhielten so durch Br und P bessere Ausbeute. Namentlich konnten auch gröfsere Mengen Camphersäure auf einmal verarbeitet werden. (Über die Bromierung der Camphersäure durch Br u. P hat sehr ausführlich schon REYHER in seiner Dissertation, Leipzig 1891, berichtet. Ref.) Das Br kann leicht durch Aminreste ersetzt werden, aus dem Anilidosäureanhydrid entsteht durch NaOH das Oxysäureanhydrid, dagegen durch HCl die Camphensäure, d. h. Oxycamphersäurelakton. Eg. und Zn-Staub reduziert das Bromanhydrid zu Camphersäure, HBr konnte aber noch nicht abgespalten werden. WREDEN's Angabe über die Bildung von Tetrahydroxylol aus Camphersäure und W. bei 180° können Vff. nicht bestätigen, sie erhielten aber wie er den KW-stoff durch Dest. von camphersaurem Kalk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1200—2. 29/5. [15/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Richard Möhlau und **R. Berger**, *Über Phenylnaphtaline und Zinke's Kohlenwasserstoff* $C_{16}H_{12}$. Man erhält beide Phenylnaphtaline (1 Teil β, 9 Teile α) durch Einw. von festem Diazobenzolchlorid auf Naphtalin bei Ggw. von $AlCl_3$. *α-Phenylnaphtalin*, $C_{16}H_{12}$, fl., K. 324—325°, giebt mit $KMnO_4$ die o-Benzoylbenzoësäure; *β-Phenylnaphtalin*, $C_{16}H_{12}$, Blättchen aus h. verd. A., F. 101—102°, giebt mit CO das Chinon $C_{16}H_{12}O_2$, das ZINCKE und BREUER beschrieben haben. Ihr aus Phenylglykol und Phenylacetaldehyd gewonnener Körper war also, wie sie vermuteten, β-Phenylnaphtalin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1196—1200. 29/5. [15/5.] Dresden. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

J. Schmid, *Notiz über die Konstitution der β-Oxynaphtoësäure vom F. 216° und einiger daraus dargestellter Säuren* (vgl. HOSAEUS **93**. I. 835). I. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht lediglich Phtalsäure, also mufs die Säure gleichkernig sein; da die 1,2-Säure bekannt ist, mufs die Säure F. 216°, die Formel 2—3 haben.

II. Beim Sulfurieren entstehen zwei Säuren, nur die mit schwerer löslichen Salzen (S) fand Hosaeus, die andere (L) übersah er. Oxydiert man die Sulfosäure, so entstehen Sulfophtalsäuren u. daraus durch NaOH Oxyphtalsäuren, u. zwar aus Säure S o-Oxyphtalsäure, Säure L m-Oxyphtalsäure, die Sulfogruppe war also bei S in 5 oder 8, bei L in 6 oder 7 getreten. Wahrscheinlich liegt in L eine Säure mit der Sulfogruppe 6 vor, denn die durch KOH entstehende Dioxynaphtoësäure ist nicht identisch mit der die aus 2,7-Dioxynaphtalinnatrium durch CO_2 entsteht, und aus 2-6-, bezw. 2-7-Dioxynaphtalin kann nur je eine Säure entstehen, die der Säure F. 216° analog ist, also das Carboxyl in β-Stelle hat. Sicher besitzt die Säure L die Konstitution 2, 3, 6, weil sie mit NH_3 bei sehr hoher Temperatur neben β-Amidonaphtoësulfosäure auch Brönner'sche β-Naphtylaminsulfosäure liefert, die nur durch Abspaltung des Carboxyls und Ersatz des Hydroxyls durch Amid entstehen kann. β-Oxynaphtoësulfosäure L ist 2—3—6, und da sie wie die Säure S bei weiterem Sulfieren mit rauchender Säure dieselbe β-Oxynaphtoëdisulfosäure liefert, bei der (s. u.) die Sulfogruppen sich in m-Stelle desselben Kerns befinden, so mufs β-Oxynaphtoësulfosäure S notwendig die Konstitution 2—3—8 haben. Die Disulfosäure liefert mit $KMnO_4$ dieselbe Disulfophtalsäure wie β-Naphtoltrisulfosäure, woraus ihre Konstitution folgt. III. Die Disulfosäure liefert mit KHO die Dioxynaphtoëmonosulfosäure, die gegen Alkali sehr beständig ist. Die Formel ist $C_{10}H_4(OH)_2^{2.8}(COOH)^3(SO_3H)^6$, wenn man annimmt, dafs, wie aus dem Verhalten der Säuren S und L hervorgeht, die Sulfogruppe der Oxynaphtoësäure in 8 leicht, in 6 schwer gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. IV. Die β-Oxynaphtoëdisulfosäure giebt mit NH_3 die Säure $C_{10}H_4(NH_2)^2(COOH)^3(SO_3H)_2^{6.8}$, und diese — unter obigen Voraussetzungen — mit KOH die β-Amidooxynaphtoësulfosäure, $C_{10}H_4(NH_2)^2(COOH)^3(SO_3H)^6(OH)^8$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1114—21. 15/5. [24/4.] Basel. Lab. d. Gesellschaft für chemische Industrie.)

Wagner.

R. Hirsch, *Zur Kenntnis der β-Oxynaphtoësäure vom F. 216°.* Vf. fand bei der Sulfierung zwei Sulfosäuren, die durch die verschiedene Löslichkeit der Ca-Salze getrennt wurden. Beide Ca-Salze färben sich beim Erhitzen gelb und liefern Azokörper, die durch Metallsalzlsgg. nuanciert werden, also beizenziehend wirken, hiernach erscheinen sie als o-Oxycarbonsäurederivate, und da die β-Oxynaphtoësäure 1—2 bekannt ist, mufs die Säure, F. 216°, der Formel 2—3 entsprechen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1176—79. 29/5. [24/4.].) Wagner.

M. Schöpff, *Beitrag zur Konstitution der bei 216° schm. β-Naphtolcarbonsäure.* Nach Hosaeus soll sie verschiedenkernig, nach Kostanecki (**92**. II. 111) gleichkernig substituiert sein. Anilin bildet nach Vf. eine β-Anilidonaphtoësäure und ein β-Oxynaphtoësäureanilid, $C_6H_5.NH.C_{10}H_6.COOH$ und $OH.C_{10}H_6.CO.NH.C_6H_5$, aus ersterem entstehen je nach Wahl des Kondensationsmittels die isomeren Verbindungen $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO}>C_6H_4$ und $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N—}{C.OH}>C_6H_4$, also Akridonderivate, die nur aus einer gleichkernigen Oxynaphtoësäure denkbar sind. Weil α- und β-Naphtol mit $KMnO_4$ o-Carbophenylglyoxylsäure, $COOH.C_6H_4.CO.COOH$, giebt, vermutete Vf. sie auch unter den Oxydationsprod der Oxynaphtoësäure, er konnte sie auch durch Phenylhydrazin als 3-Phenylphtalazon-1-carbonsäure, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.COOH}{CO—}>N_2.C_6H_5$, abscheiden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1121—24. 15/5. [24/4.] Berlin. Technol. Inst.) Wagner.

C. Stöhr, *14. Über Pyrazine und Piperazine* (1. Abhandlung). Den schon kurz (**91**. I. 453; **92**. I. 297) behandelten Basen wurde eine Konstitution zugeschrieben, wie den sog. Ketinen, unter der Voraussetzung, dafs die Angaben über die letzteren richtig sind. Letzteres trifft nach Vf. nicht zu, und ergaben die Unterss. ferner, dafs

entsprechend der anfänglich vertretenen Auffassung die fraglichen als Homologe der Stammsubstanz $C_4H_4N_2$, als Homologe des Pyrazins anzusehen sind.

DENNSTEDT's (92. I. 439) Zweifel an der empirischen Zus. der Base $C_6H_8N_2$ erweisen sich als unbegründet. Die als Dimethylpiazin bisher bezeichnete Base ist mit dem „Ketin" identisch, und sind beide Dimethylpyrazine. Entsprechend der für die Diazine $C_6H_8N_2$ u. $C_6H_{12}N_2$ angenommenen Konstitution werden dieselben durch Reduktion, resp. Addition von Wasserstoff in Homologe des Piperazins übergeführt. Ferner läfst sich aus dem Piperazin selbst die Stammsubstanz aller dieser Körper, die gesuchte Base $C_4H_4N_2$, das Paradiazin (Piazin) oder *Pyrazin* darstellen.

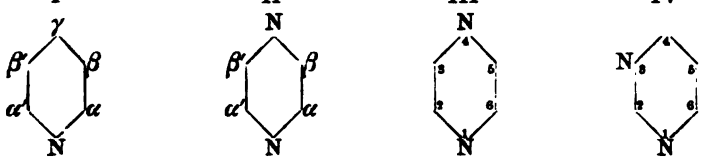
I. *Die Pyrazine*, $C_nH_{2n-4}N_2$, schliefsen sich auf das engste an die Pyridinbasen in ihrem ganzen Charakter an. Es sind flüchtige, basische Flüssigkeiten, sd. unzersetzt, sind mit W. in jedem Verhältnis (wenigstens die niederen Homologen) mischbar, ll. in A., Ä.; unl. in alkal. Laugen, bilden mit W. zum Teil (hauptsächlich methylierte Homologen) schön krystallisierende Hydrate, sind mit Wasserdampf leicht und unzersetzt flüchtig, riechen eigentümlich schwach narkotisch, sind schwächer basisch als die Pyridine, aber immer noch kräftige, einsäurige Basen. In den Platinsalzen erscheinen die Pyrazine ausnahmsweise zweisäurig, jedoch gehen diese Salze leicht, z. B. beim Kochen der wss. Lsg. in Platinsalz von gleichem Typus wie die der einsäurigen Pyridinbasen über. Durch den Eintritt aromatischer Substituenten wird der basische Charakter der Pyrazine verwischt. Mit Quecksilberchlorid bilden die Pyrazine selbst bei Ggw. von viel Salzsäure entsprechend dem schwach basischen Charakter *säurefreie* Doppelverbb. Ähnliche in W. wl. krystallin. Doppelverbb. bilden die Pyrazine mit Silbernitrat.

Die Pyrazine vereinigen sich mit nur 1 Mol. Jodalkyl zu Ammoniumjodiden, u. nimmt diese Reaktionsfähigkeit mit steigendem Molekulargewicht der Haloïdester ab. Bei hoher Temperatur zerfallen die Jodalkyladditionsprodd. verhältnismäfsig leicht in ihre Komponenten.

Durch Oxydationsmittel können die Homologen des Pyrazins in die Carbonsäuren übergeführt werden. Mit Brom geben die Pyrazine bei gewöhnlicher Temp. unbeständige Additionsprodd. Behandeln mit metall. Natrium in alkoh. Lsg. verwandelt die Pyrazine unter Aufnahme von drei Paar Wasserstoffatomen quantitativ in Piperazine, und können diese durch Destillation über Kalk oder Zinkstaub in die tertiären Pyrazine zurückverwandelt werden.

Hinsichtlich der Bezeichnungsweise könnte man bei den Pyrazinen (II) jene der Pyridinbasen (I) adoptieren:

I II III IV

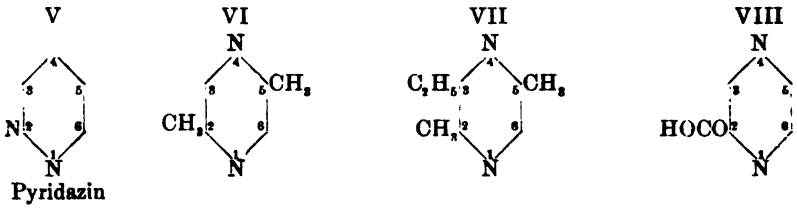


Vorzuziehen wäre die Bezeichnungsweise durch die Zahl nach den Schemata (III, IV, V). — Die drei Körperklassen, Pyrazine, Pyrimidine u. Pyridazine könnten auch gemeinsam als Diazim bezeichnet werden unter Beibehaltung der beiden N-Atome mit einem Zahlenindex, welcher die Stellung dieser zu einander ausdrückt. Dimethylpyrazin (= Ketin) wäre dann 2,5 (= 3,6) Dimethylpyrazin oder allgemeiner 2,5 (= 3,6) Dimethyldiazin (N_1—N_4) (VI).

Hierher gehören aufser Reduktionsprodd. der Nitrosoketone und den Basen aus Glycerin (Base: $C_8H_{12}N_2$) wohl die Glykosine TANRET's, das Mannitin, $C_6H_8N_2$

(K. 170°), und ferner die von SCHRÖTTER (1879) aus den höher sd. Fraktionen des Fuselöls isolierten Basen.

Hinsichtlich der Isomerieverhältnisse sind bei dem Pyrazin möglich: ein Monoderivat, drei Diderivate, ein Triderivat und ein Tetraderivat. — Bei den Piperazinen zeigt sich Stereoisomerie.



1. Das *Pyrazin*, $C_4H_4N_2$ (K. ca. 138—140° korr., wasserklare, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Fl., ll. in W., A., Ä., wl. in Kalilauge, bildet mit HCl weiße Nebel, D^0_4. 1,0317), erhalten durch Destillation von Piperazin (Hexahydroprod. des Pyrazins) mit und über Zinkstaub in Verbrennungsröhren, giebt: a. ein leicht dissociierbares *Chlorhydrat;* b. das *Quecksilbersalz*, $C_4H_4N_2.HgCl_2$, stark glzd.; c. das *Goldsalz*, $C_4H_4N_2.HCl.AuCl_3$ (F. und Z. 245°, gelbe, glzd. Blätter); 2. *Dimethylpyrazin* (Dimethyldiazin), (VI), $C_6H_8N_2$ (K. 155°, wasserhelle, stark lichtbrechende Fl., all. in W., A., Ä.; D^0_4. 1,0079; S. **91**. I. 453; **92**. I. 297). Derivate desselben: a. *Chlorhydrat*, $C_6H_8N_2.HCl$, Nadeln aus absol. A., sll. in W.; b. *Nitrat* u. *Sulfat*, ll. in W.; c. *Normales Platinsalz*, $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$, monosymmetrische Tafeln von der Farbe des Kaliumdichromates, sll. in W., erhalten aus konz. salzsauren Lgg.; d. *Normales Platinsalz*, $(C_6H_8N_2.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, stängelige Krystalle aus schwächer saurer Lsg.; e. Beide normalen Salze geben beim schwachen Erwärmen in wss. Lsg. das Salz $(C_6H_8N_2)_2HCl.PtCl_4$ (goldgelbe Blättchen, resp. Täfelchen aus h. W.); f. *Platinosalz*, $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$ (lichtgelbes Krystallpulver mit einem Stich ins Grünliche, wl. in W., aus den drei Salzen durch Kochen der wss. Lsg.); g. *Goldsalz*, $C_6H_8N_2.HClAuCl_3 + H_2O$ (F. 153°, rotgelbe Nadeln oder Prismen aus h. W.; h. *Quecksilbersalz*, $C_6H_8N_2.2HgCl_2$ (weiße Nadeln aus sd. W.; farblose Prismen aus salzsaurer Lsg.), erhalten durch Zusatz von $HgCl_2$ zur wss. Lsg. der Base; i. *Quecksilbersalz*, $C_6H_8N_2.3HgCl_2$, prismatische Nadeln, erhalten durch Zusatz von salzs. Lsg. der Base zu heißer 10%iger $HgCl_2$-Lsg. (10 g $HgCl_2$ auf 1 g Base); k. *Pikrat*, $C_6H_8N_2.C_6H_2.(NO_2)_3OH$ (F. 157°, gelbe glzd. Nadeln aus A.); l. *Jodmethylat*, $C_6H_8N_2.CH_3J$ (F. 230° unter Zers., gelbl. Nadeln oder Prismen aus absol. A.), mittels Jodmethyl bei gew. Temp.; m. *Chlormethylat*, $C_6H_8N_2.CH_3Cl$ (blätterig, sehr hygroskopisch), aus dem Jodmethylat mittels Chlorsilber; n. *Jodäthylat*, krystallinische, unvollständige Ausscheidung.

3. *Ketin* (= Dimethylpyrazin), $C_6H_8N_2$ (K. 155°), dargestellt aus dem Isonitrosoaceton (TREADWELL und STEIGER), erwies sich nach den vom Vf. und WILHELM ARENS durchgeführten Unterss. der Salze etc. als identisch mit dem 2,5-Dimethylpyrazin.

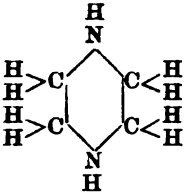
4. *2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin* (VII), $C_8H_{12}N_2$ (K. 178—179° korr.; D^0_4. 0,9852, wasserklare, stark lichtbrechende Fl., sll. in A., Ä.), erhalten vom Vf. u. M. WAGNER neben dem Dimethylpyrazin, ist eine einsäurige Base (Ausnahme: Platinsalz) u. giebt als Derivate: a. *Platinsalz*, $C_8H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ (rote, glzd. Prismen aus konz. wss. Lsg., sll. in W.), giebt bei zweistündigem Kochen der wss. Lsg. das *Platinsalz*, $C_8H_{12}N_2.HCl.PtCl_4$ (wasserfreie, lichtgelbe Nädelchen, zwl. in W.), und ferner bei mehrtägigem Kochen das *Platinosalz*, $C_8H_{12}N_2.PtCl_4$ (schwefelgelbes Krystallpulver, swl. in sd. W.); b. *Goldsalz*, zunächst ölig, dann Blättchen, zwl. in W.; c. *Queck-*

silbersalz, wahrscheinlich $C_6H_{12}N_2.6HgCl_2$ (F. ca. 180°, rhomboëdrische oder würfelförmige Krystalle aus h. Salzsäure, swl. in W.); d. *Pikrat*, $C_6H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 142°, glzd. gelbe Nadeln aus h. W.; Prismen aus A.); e. *Jodmethylat*, $C_6H_{12}N_2.CH_3J$ (F. 236—237° unter Zers., blafsgelbe Nadeln oder Blätter aus h. absol. A.). — 5. *Pyrazinmonocarbonsäure* (VIII), $C_4H_3N_2.CO_2H + 1{,}5H_2O$ (F. 177° unter Rotfärbung und Gasentw., kugelig gruppierte Nadeln aus h. W.), erhalten durch Oxydation des Dimethyläthylpyrazins, ist eine kräftige Säure und giebt schön krystallisierende Salze. — 6. *2-Methylpyrazin-5-monocarbonsäure*, $C_4H_3N_2(CH_3)CO_2H$ (F. 200° unter Gasentw., glzd., farblose Nadeln aus h. Bzl. u. durch Sublimation, rhombisch), erhalten durch Oxydation des 2,5-Dimethylpyrazins mittels der für eine Methylgruppe nötigen Menge Permanganat, giebt im W. meist ll. Salze. — 7. *2,5-Dimethylpyrazin-3-carbonsäure*, $C_4HN_2(CH_3)_2CO_2H + H_2O$ (F. 117°, wasserfrei; farblose, prismatische Nadeln aus h. W.), erhalten durch Oxydation von Dimethyläthylpyrazin, $C_6H_{12}N_2$, mittels für die Oxydation von C_2H_6 berechneter Menge Permanganat (2%ig), ist ganz schwach basisch, dagegen ausgeprägt sauer und giebt meist ll., meist schön krystallisierende Salze, z. B.: a. *Kupfersalz*, $(C_7H_7N_2O_2)_2Cu + 4H_2O$ (glzd., 4—6-seitige Tafeln, blau, l. in h. W.); b. *Silbersalz*, swl., amorph, beim Erwärmen Nadeln. Durch Abspaltung von Carboxyl geht die Säure in 2,5-Dimethylpyrazin über, wodurch ihre Konstitution festgestellt ist. — 8. *Pyrazin-2,5-dicarbonsäure* (Diazindicarbonsäure, **22.** I. 297), $C_4H_2N_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$ (F. 255—256° unter Zers. im geschlossenen Röhrchen; sublimiert bei 270° aus offenem Röhrchen, Nädelchen aus h. A.), erhalten durch Oxydation von 2,5-Dimethylpyrazin mittels $KMnO_4$, giebt mit Ausnahme der Salze der Alkalien und des Ammonsalzes swl. Salze, z. B. *Bariumsalz*, $C_4H_2N_2(CO_2)_2Ba + 2H_2O$, glzd. Blätter aus h. W.; swl. in W. — 9. *Pyrazintricarbonsäure*, $C_4HN_2(CO_2H)_3 + H_2O$ (F. 250—251° unter Gasentw., farblose, an der Luft sich rötende Nadeln aus konz. wss. Lg., sll. in W.

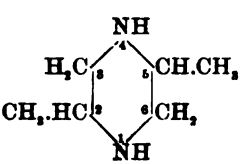
II. Die *Piperazine*, $C_nH_{2n+2}N_2$, sind Hexahydropyrazine u. werden durch Behandeln der Tertiärbasen in alkoh. Lsg. mit metall. Natrium erhalten. Intermediär hierbei in Spuren auftretende teilweise hydrierte Basen werden von den Piperazinen mittels Wasserdampf getrennt, wobei letztere in der wss. Lsg. zurückbleiben u. erst auf Zusatz von Ätzkali gleichfalls mit Wasserdampf überdestilliert werden können. Die Piperazine sind starke, zweisäurige und bisekundäre Basen, krystallisieren ausgezeichnet, sind ll. in W., l. in A., unl. in Ä.; für sich ungemein flüchtig, nicht aber in wss. Lsg.; sie schmecken schwach bitter, riechen äufserst schwach ammoniakalisch, geben Dinitrosamine, und diese mittels Zinkstaub und Essigsäure Dihydrazine, auch können andere Säureradikale oder Alkyle an Stelle der beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome eingeführt werden.

Nach der Konstitution (IX) des Piperazins:

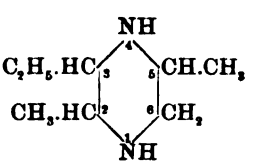
IX



X



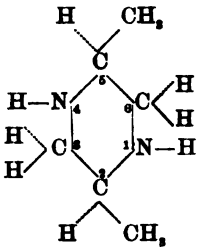
XI



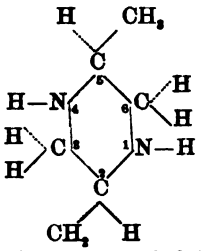
können die vier Kohlenstoffatome durch Ersatz eines Methylenwasserstoffs durch ein anderes Atom oder eine andere Gruppe in asymmetrischen Kohlenstoff übergehen, so dafs die Homologen sich in optisch aktive Isomere spalten lassen müssen. Andere noch auftretende Isomerien dieser Homologen erscheinen nur unter Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen verständlich.

1. *α-2,5-Dimethylpiperazin* (X), $C_6H_{14}N_2$ (F. 118°; K. 162° bei 746,5 mm; blendend weiſse Prismen oder farblose, sechsseitige Tafeln aus Bzl. oder Chlf., sll. in W., A.; verdichtet sich aus dem Dampf direkt zu glzd. Blättchen), erhalten aus Dimethylpyrazin, resp. Ketin mittels Natrium u. a., giebt als Derivate: a. *Salzsaures Salz*, $C_6H_{14}N_2.2HCl$, farbl., monosymmetrische Prismen aus konz. wss. Lsg.; b. *Sulfat*, $C_6H_{14}N_2.H_2SO_4 + H_2O$, glzd. Prismen, sll. in W.; c. *Bichromat*, $C_6H_{14}N_2.H_2Cr_2O_7$, verpufft bei 140—141°, asymmetrische rote Tafeln u. Prismen aus W.; d. *Phosphat, saures*, $C_6H_{14}N_2.2H_3PO_4$, asymmetrische Nadeln oder Prismen aus W.; e. *Tartrat*, $C_6H_{14}N_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$ (F. 242—243° wasserfrei; monosymmetrische Prismen oder Tafeln aus W.; f. *Platinsalze: α.* wasserfreies, lichtgelbes Krystallpulver aus sd. Lsg. des Chlorhydrats mittels $PtCl_4$; *β.* $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$, vier- oder sechsseitige, rotgelbe, glzd. Blättchen aus kalter wss. Lsg. mittels $PtCl_4$; *γ.* $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$, dunkelrotgelbe Nadeln oder Prismen, erhalten aus dem Salz mit $2H_2O$ durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem W.; g. *Quecksilbersalz*, $C_6H_{14}N_2.2HCl + 4HgCl_2$ (F. 235—236° unter Zers.; sublimiert bei 110°, monosymmetrische, farblose Nadeln und Prismen aus W.; h. *Dinitrosamin*, $C_6H_{12}N_2(NO)_2$ (F. 172°, farblose Nadeln oder Prismen aus W.; ll. in h. A.); i. *Dibenzoylverbindung*, $C_6H_{12}N_2(COC_6H_5)_2$ (F. 225°, monosymmetrische, glzd. Tafeln aus A.). Aus dem Ketin (aus Isonitrosoaceton) durch Reduktion erhaltenes 2,5-Dimethylpiperazin (F. 118°; K. 162° bei 757 mm) erwies sich mit obigem *α*-2,5-Dimethylpiperazin identisch.

2. *β-Dimethylpiperazin*, $C_6H_{14}N_2$ (K. 161—162°, weiſse, blätterige Krystallmasse mittels Chlf. aus der alkal. Lauge), erhalten neben obigem *α*-Körper aus der tertiären Pyrazinbase durch Red. mittels Na und C_2H_6O, findet sich in den Mutterlaugen des Chlorhydrates der *α*-Base bei dessen Abscheidung aus konz. wss. Lsg. mittels A. u. wird aus dem HCl-Salz mittels Ätzkali zunächst als Öl abgeschieden. Die Unterschiede der stereo-isomeren *α*- und *β*-Verb. machen sich bei den Salzen bemerkbar. Derivate der *β*-Verb.: a. *Chlorhydrat*, $C_6H_{14}N_2.2HCl$, weiſse, glzd. Nädelchen aus absol. A.; schwärzt sich am Lichte etwas an der Oberfläche; noch leichter l. in W. als das Chlorhydrat der *α*-Verb.; b. *Platinsalz*, $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$, lichtgelbe Blättchen, resp. sechsseitige, glzd. Tafeln aus W., ohne Krystallwasser, leichter l. in W. als die *α*-Verb.; c. *Dinitrosamin*, $C_6H_{12}N_2(NO)_2$ (F. 95—96°, gestreifte oder farnkrautartige Blätter aus W.; sll. in A.; d. *Dibenzoylverb.* (F. 151—152°, glzd. Tafeln aus konz. alkoh. Lsg.) etc. Zur Erklärung dieser Isomerie kann angenommen werden, daſs die dritte Stickstoffvalenz nicht mehr in derselben Ebene liegt, welche durch das Stickstoffatom und die beiden damit verbundenen Kohlenstoffatome des Piperazinringes bestimmt wird, und daſs sie auf der einen oder der anderen Seite derselben zur Bethätigung gelangt. Hieraus ergeben sich folgende Formeln:



Maleïnoïdes 2,5-Dimethylpiperazin; Cis-Form; unspaltbar; *β*-Verb.



Fumaroïdes 2,5-Dimethylpiperazin; Trans-Form; racemisch; *α*-Base.

Die *β*-Base geht allem Anscheine nach in die stabilere *α*-Base über. Vf. hofft, durch Zerlegung der *α*-Base in zwei Spiegelbildisomere, in eine rechts- u. eine linksdrehende Modifikation, die racemische Natur derselben zu beweisen.

3. *2,5-Dimethyl-3-äthylpiperazin* (XI), $C_8H_{18}N_2$ (F. ca. 62°, wasserhaltig; K. 173 bis 174°, wasserklare Prismen aus Bzl.), erhalten durch Reduktion des Dimethyläthylpyrazins mit Natrium u. A., liefert folgende Derivate: a. *Chlorhydrat*, $C_8H_{18}N_2.2HCl$, Kryställchen aus W.; b. *Platinsalz*, $C_8H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$, monosymmetrische, meist tafelförmige Krystalle aus W. von der Farbe des Kaliumdichromats; c. *Pikrat*, $C_8H_{18}N_2.2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, gelbe Nadeln oder zackige Blätter aus W.; d. *Dinitrosamin*, $C_8H_{16}N_2(NO)_2$ (F. 92°, Nadeln aus W.). (J. pr. Chem. [2]. **47**. 439—522. 19/4. [März.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Eugen Bamberger und **W. Dieckmann**, *Über das Tetrahydrür des Isochinolins.* XI. Über hydrierte Chinoline. Tetrahydroisochinolin verhält sich wie eine Benzylaminbase, reagiert alkal., zieht CO_2 an, giebt mit CS_2 ein Dithiocarbaminat, mit Diazokörpern keine Farbstoffe, sondern nur Diazoamidoverbb. und verhält sich bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wie Piperidin und Coniin, es entsteht aus dem Benzoat o-ω-Benzoylamidoäthylbenzoësäure, die nach Abspaltung der Benzoylgruppe leicht das Anhydrid, nämlich *Dihydroisochinolon* oder *Hydroisocarbostyril* liefert. Es entsteht auch neben Benzoësäure aus der benzoylierten Säure durch Dest. Auch hier ist wie bei den Verbb. aus Piperidin die Säure ungiftig, das Anhydrid aber ein lähmendes Gift. Es gelang nicht, Dihydroisocarbostyril aus Isocarbostyril (**92**. I. 818) zu erhalten oder in dies zu verwandeln. Zur Darst. des T-H-Isochinolins reduziert man käufliches Isochinolin mit Na und A. und trennt von T-H-Chinolin durch CS_2, der nur T-H-Isochinolin als Dithiocarbaminat niederschlägt, zerlegt durch HCl und entfernt mitgerissenes T-H-Chinolin durch Diazobenzolsulfosäure, die nur auf die Chinolinbase wirkt, so dafs man dann reines T-H-Isochinolin durch Wasserdampf abtreiben kann. Beschrieben sind: *Diazoamidobenzoltetrahydroisochinolin*, $C_9H_{10}N.N_2C_6H_5$, Prismen aus Lg., F. 61,5°; *Nitrosotetrahydroisochinolin*, $C_9H_{10}N.NO$, Nadeln aus Lg., F. 53°; *tetrahydroisochinolindithiocarbaminsaures Tetrahydroisochinolin*, $CS(NC_9H_{10})(SH).NH.C_9H_{10}$, Nadeln aus h. A., F. 173—174°; *Tetrahydroisochinolinharnstoff*, $CONH_2.N_9H_{10}$, Blättchen aus h. W., F. 169°; *Phenyltetrahydroisochinolinharnstoff*, $CONHC_6H_5.NC_9H_{10}$, Nadeln aus A., F. 144°; *Phenyltetrahydroisochinolinthioharnstoff*, $CSNHC_6H_5.NC_9H_{10}$, Nadeln aus h. A., F. 140°; *Tetrahydroisochinolinmethyljodid*, $C_9H_{10}.NH.CH_3J$, Nadeln oder Blättchen aus A., F. 189°; *Acetyltetrahydroisochinolin*, $C_9H_{10}N.C_2H_3O$, Krystalle aus Lg., F. 46°, K_{20}. 220—225°; *Benzoyltetrahydroisochinolin*, $C_9H_{10}N.C_6H_5.CO$, K_{20}. 245—250°, F. 129°; *o-ω-Benzoylamidoäthylbenzoësäure*, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CH_2.C_6H_4.COOH$, Nadeln aus h. W., F. 172°; $C_{16}H_{14}NO_3As + H_2O$, lichtbeständig; $(C_{16}H_{14}NO_3)_2Br + 6H_2O$, Blättchen; $(C_{16}H_{14}NO_3)_2Cu + 2H_2O$, hellblaue Blättchen; *Benzoylhydroisocarbostyril*, $C_{16}H_{13}O_2N$, Prismen aus 96%igem A., F. 132°; *Amidoäthylbenzoësäure*, $C_9H_{11}NO_2$, Nädelchen aus A., F. 160—165°; $C_9H_{11}NO_2.HCl$, Blättchen; *Dihydroisochinolin (Hydroisocarbostyril)*, C_9H_9NO, Nadeln aus Lg., F. 70—71°; *Acetylhydroisocarbostyril*, $C_{11}H_{11}NO$, F. 100°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1205—21. 29/5. [13/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Amé Pictet und **Gust. Krafft**, *Über die Chlorjodide der organischen Basen.* Nach OSTERMAYER und DITTMAR geben Chinolin, p-p-Dichinolyl, Cinchoninsäure und Pyridin mit Chlorjod Additionsprodukte, die mit HCl Salze bilden. Die Basen der Fettreihe sollen nach DITTMAR mit Einfachchlorjod nicht reagieren, u. die Basen der aromatischen Reihe Substitutionsprodukte bilden; nur die Derivate des Pyridins und des Chinolins sollen Additionsprodukte liefern. Die Vff. untersuchten die Einw. von *Dreifachchlorjod*, Cl_3J, auf verschiedene Basen. Es findet hierbei keine Anlagerung von Cl_3J statt, sondern Bildung von salzsauren Salzen der Additionsprodd. von Einfachchlorjod nach dem Schema:

$$2JCl_3 + 3H_2O = JCl + 5HCl + HJO_3,$$
$$C_5H_5N + JCl + HCl = C_5H_5N.JCl.HCl.$$

Es wurden durch Einw. von Cl_3J auf *Pyridin*, *Chinolin*, *Piperidin*, *Dimethylanilin*, *Methylamin*, *Dimethylamin* und *Trimethylamin* die gut krystallisierenden Verbb. erhalten: $C_5H_5N.JCl.HCl$, F. 180°, $C_9H_7N.JCl.HCl$, F. 118,5°, $C_5H_{11}N.JCl.HCl$, F. 90°, $CH_3NH_2.JCl.HCl$, F. 75°, $(CH_3)_2NH.JCl.HCl$, F. 115°, und $(CH_3)_3N.JCl.HCl$, F. 159°. Es bilden also nicht nur die Pyridinbasen Chlorjodide, sondern auch primäre, sekundäre und tertiäre Amine der Fettreihe.

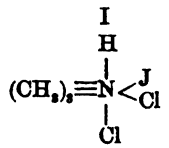
Die sechs so erhaltenen Produkte sind einander sehr ähnlich; sie sind ll. in W. und krystallisieren aus der Lsg. in gelben Nadeln. Sie sind zl. in A., unl. in Ä. Mit Platinchlorid oder Goldchlorid geben sie nur Chlorplatinate oder Chlormerkurate der einfachen Basen, nicht von deren Chlorjodiden. Durch die gerade ausreichenden Mengen fixer Alkalien wird HCl aus den Salzen der Chlorjodide abgespalten, und es fallen die krystallisierten Chlorjodide der Basen aus: $C_5H_5N.JCl$, F. 132°, $C_9H_7N.JCl$, F. 159,5°, $C_5H_{11}N.JCl$, F. 143°, $(CH_3)_2NH.JCl$, F. 85°, und $(CH_3)_3N.JCl$, F. 77°. Das Chlorjodid des Methylamins ist sehr unbeständig. Die übrigen Chlorjodide sind weiſse, gut krystallisierende, in Ä. sll., in A. wl., in W. unl. Körper. Sie geben mit HCl die Chlorhydrate, werden aber durch die anderen Mineralsäuren zers. Alkalien wirken unter Bildung von Chloriden und Jodiden und Entbindung der halogenfreien Basen ein. Durch verd. NH_3 werden die Chlorjodide oder ihre salzsauren Salze in wss. oder alkoh. verd. Lsg. in schwarze Prodd. verwandelt, die unl. u. sehr explosiv sind, während ein Teil der Basen in Form der salzsauren Salze ihrer halogenfreien Ausgangsprodukte in Lsg. bleibt. Die explosiven Produkte haben nach den noch nicht ganz sicheren Ergebnissen der Analysen nicht die ihnen von OSTERMAYER und DITTMAR zugeschriebene Formel $B.N.NH_2J$, sondern wahrscheinlich die Formel $B.NJ_3$, und sie scheinen nach dem Typus zu entstehen:

$$3C_5H_5N.JCl + NH_3 = C_5H_5N.NJ_3 + 2C_5H_5N.HCl + HCl.$$

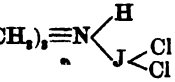
Konzentrierte NH_3-Fl. bewirkt, wie fixe Alkalien, Zerfall der Chlorjodide unter Bildung von Chlorammonium und halogenfreien Basen. *Chlormethylate* der Chlorjodide entstehen, wenn man die letzteren mit Jodmethyl auf 100° erwärmt, oder wenn man die Chlormethylate der einfachen Basen mit Dreifach- oder Einfachchlorjod oder mit Königswasser behandelt. Dieselben werden durch Kochen mit W. unter Bildung der Chlormethylate der einfachen Basen zersetzt, und es ist dadurch ein neuer Weg zur Darst. der letzteren aus den Jodmethylaten gegeben, welcher unter Umständen bequemer sein kann, als die Behandlung mit Chlorsilber. Durch Dest. mit Alkalien werden die Chlormethylate der Chlorjodide in die einfachen Basen, Methylalkohol, Chlornatrium und Jodnatrium gespalten; es kann vorteilhaft sein, mit Hilfe dieser Rk. die Umwandlung der Salze quaternärer Basen in freie tertiäre Basen zu bewirken.

Betreffs der *Konstitution der Chlorjodide* haben OSTERMAYER und DITTMAR angenommen, daſs beim Eintritt von Chlorjod in das Molekül der Basen eine doppelte Bindung in denselben gelockert wird. Diese Erklärung ist unzulässig, da auch gesättigte Basen Chlorjodide geben. Es bleibt nur die Annahme, daſs bei Bildung der Chlorjodide das dreiwertige Stickstoffatom der Basen in das fünfwertige übergeht. Da aber die Chlorjodide auch salzsaure Salze u. Chlormethylate bilden, müſste man ferner die Annahme machen, daſs bei deren Entstehung entweder Stickstoff siebenwertig wird, wie z. B. in der Formel I, oder Jod dreiwertig, wie in der Formel II. Die erstere Annahme widerspricht allen bisherigen Erfahrungen, die letztere dem Verlauf der Rkk. der beschriebenen Verbb. (Arch. sc. phys. Genève [3.] **29**. 459—86. Mai.) BODLÄNDER.

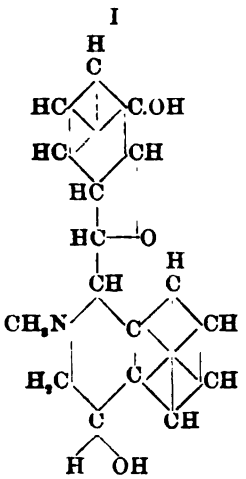
I

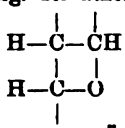


II



G. N. Vis, *Die Konstitution des Morphins.* Die Auffassung von KNORR, daſs Morphin ein Phenanthrenderivat ist, stützt sich auf die Überführung desselben in Methylmorphimethin und dessen durch Essigsäureanhydrid bewirkte Spaltung in Acetyloxäthyldimethylamin und Acetyloxymethoxyphenanthren. Nicht aufgeklärt ist hierbei, wieso das als hydriertes Phenanthrenderivat aufgefaſste Morphin bei diesen Rkk. Wasserstoff verlieren kann. Dem Vf. ist es wahrscheinlicher, daſs das *Morphin* dem Narkotin und Papaverin ähnlich und ebenso wie dieses ein *Phenylisochinolylmethanderivat* der Formel I ist, aus welchem bei gewissen Rkk. ein Phenanthrenkern entsteht. Diese Formel läſst den Übergang in ein Phenanthrenderivat leicht möglich erscheinen, u. sie erklärt die Bildung des *Tribenzoylmorphins*, indem durch Lsg. der ätherartigen Bindung





in der Gruppe eine neue Hydroxylgruppe entsteht. Ähnliche Formeln stellt der Vf. auch für Pseudomorphin und Apomorphin auf. (J. pr. Chem. [2.] **44**. 584—91. 8/5. Freiburg i. B.) BODLÄNDER.

Ernst Schmidt, *Über Papaveraceenalkaloide.* VI. **Wilhelm Göhlich**, *Zur Kenntnis des Codeïns.* Vf. hat zunächst verschiedene *Salze des Codeïns* neu dargestellt und analysiert. Codeïn selbst hat die Zus. $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$, F. 152—153°, wasserfrei, F. 155°. — $C_{18}H_{21}NO_3.HBr + 2H_2O$, weiſse, feine Nadeln, zll. in W. u. A. — $C_{18}H_{21}NO_3.HJ + 2H_2O$ erhält man aus W., $C_{18}H_{21}O_3.HJ + H_2O$ aus Ä.-A. in langen, seideglänzenden Nadeln, zwl. in kaltem W., zll. in h. W. — $C_{18}H_{21}NO_3.H_2SO_4 + 5H_2O$ verwittert ziemlich leicht an der Luft. — $(C_{18}H_{21}NO_3)_2H_2CrO_4 + 5H_2O$ wird aus warmer, neutraler, essigs. Lsg. durch neutrales Kaliumchromat in goldgelben, langen, glänzenden Nadeln gefällt. Zersetzt sich leicht am Licht. — $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_4O_2 + 2H_2O$ wird am besten aus seiner Lsg. in Essigäther krystallisiert erhalten. In W., A. und Ä. sll. — $C_{18}H_{21}NO_3.C_7H_6O_3$ (salicyls. C.) ist unl. in W. und Lg., ll. in A. u. Ä. — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl)AuCl_3$ fällt aus wss. Lsg. als gelber amorpher Nd. — Das Platinchloriddoppelsalz wird in zwei verschiedenen Formen erhalten. Aus verd. Lsg. krystallisiert es mit 6 Mol. H_2O, aus konz. Lsg. fällt es zunächst amorph aus, verwandelt sich aber in Berührung mit W. in ein krystallisiertes Salz von der Formel $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Beide Salze bilden gelbe Nadeln. — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl)_2HgCl_2 + H_2O$, aus W. umkrystallisiert, weiſse, sternförmig gruppierte Nadeln. Mit Äthylenchlorid geht C keine Verb. ein, scheinbar dagegen mit Äthylenbromid.

Chlorocodide waren bisher zwei, anscheinend verschiedene, dargestellt, einmal von v. GERICHTEN (LIEBIG's Ann. **210**. 107) ein krystallisiertes (F. 148°) durch Einw. von PCl_5, dann von MATTHIESSEN und WRIGHT (LIEBIG's Ann. Supl. **7**. 371) ein amorphes durch Einw. von 25%iger Salzs. Es gelang dem Vf., nachzuweisen, daſs beide Produkte identisch sind, und der MATTHIESSEN'sche Körper nur ein unreines Prod. war, aus dem durch mühsame Reinigung das reine in geringer Ausbeute erhalten werden kann. Die GERICHTEN'sche Darstellungsweise modifizierte Vf. mit Vorteil in der Weise, daſs er bei 100° getrocknetes Codeïn und PCl_5 in Chlf.-Lsg.

auf einander in der Kälte einwirken liefs. Durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 120 bis 130° wurde daraus scheinbar Apocodeïn erhalten, durch Erhitzen mit W. auf 140—150° Codeïn zurückgebildet, durch Erhitzen mit rauchender Salzs. auf 150° entsteht Apomorphin. Chlorocodid hat die Zus. $C_{18}H_{20}ClNO_2$.

Läfst man konz. Schwefels. 24 Stunden lang bei gew. Temperatur auf Codeïn einwirken, gießt in W., fällt mit Soda und sättigt das Filtrat mit CO_2, so scheiden sich allmählich feine seideglänzende Nadeln aus, welche ihrer Zus. u. Eigenschaften nach eine Sulfonsäure darstellen von der Zus. $C_{18}H_{20}NO_2.SO_3H + 5H_2O$, entstanden durch Austausch von OH gegen SO_3H und vom Vf. als *Sulfocodid* bezeichnet werden. Dasselbe verkohlt bei ca. 250°, ohne zu schmelzen, verbindet sich nicht mehr mit SS. u. giebt Alkaloidrkk. — Bei Einw. mäfsig verd. Schwefels. (1 : 1 Vol.) auf Codeïn bei ca. 100° erhielten ANDERSON (LIEBIG's Ann. **77**. 356) u. ARMSTRONG (LIEBIG's Ann. **159**. 390) „amorphes Codeïn". Vf. konnte dasselbe durch Umkrystallisieren aus Lg. und Essigäther krystallisiert in rein weifsen Krystallwarzen vom F. 180° darstellen. Der Körper ist identisch mit dem *Pseudocodeïn* von MERCK (Arch. der Pharm. **229**. 161), welches bei Darst. gröfserer Mengen Apocodeïn erhalten wurde. Die Base ist isomer mit Codeïn, unterscheidet sich von demselben durch den F. u. die Fällbarkeit aus wss. Lsg. durch Na_2CO_3 etc., stimmt mit demselben dagegen in ihrem Verhalten gegen Alkaloidreagenzien überein. Das Chlorid u. das Bromid bilden Krystallnadeln mit einem auf keine einfache Formel stimmenden Wassergehalte. — $(C_{18}H_{21}NO_3)_2H_2SO_4 + 2H_2O$ bildet weifse, regelmäfsig vierseitige Blättchen, das $AuCl_3$-Doppelsalz einen amorphen, orangegelben Nd. mit 3 Mol. Krystallwasser, das $PtCl_4$-Salz feine gelbe Nadeln ohne Krystallwasser. Das Pseudocodeïn enthält, wie das Codeïn, eine Methoxylgruppe, aber anscheinend keine Hydroxylgruppe mehr, wenigstens konnte Vf. kein Acetylderivat erhalten. (Arch. der Pharm. **231**. 235—90. Pharm. Inst. Marburg.) MUHLERT.

J. J. L. van Rijn, *Carpaïn*. (Forts. zu **93**. I. 983.) Über die wesentlichen Resultate dieser Untersuchung ist bereits an anderer Stelle (**93**. I. 1023) referiert. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 131—38.) MUHLERT.

J. L. B. van d. Marck, *Eiweifsstudien*. I. *Über die Einwirkung von Chloroform auf Fibrin*. Wird gut mit W. gewaschenes und durchgetrocknetes Fibrin mit W. u. Chlf. übergossen aufbewahrt, so l. es sich nach längerer Zeit auf. SALKOWSKY hat ähnliches beobachtet, schrieb die Erscheinung aber etwa noch vorhanden gewesenen Fermenten zu. Vf. stellte jedoch fest, dafs die Auflsg. speziell nur bei Ggw. von Chlf. eintritt. Es löst sich vom Fibrin immer ca. 70% auf. Wird die Lsg. unter Zufügung einiger Tropfen Essigs. gekocht u. heifs filtriert, so giebt das Filtrat weder mit Essigs. +6% NaCl, noch mit Ammonsulfat, noch mit Magnesiumsulfat etc. eine Trübung, es war also keine Peptonisierung eingetreten. Es scheint also, dafs Fibrin aus zwei Körpern besteht. Der in Chlf. unl. Teil löst sich in Alkk., giebt mit HCl-Pepsin Albumose und Amphopepton etc. und zeigt überhaupt die Eigenschaften der Eiweifskörper. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 154—58. 26/3. Jütphen.) MUHLERT.

J. Bertram u. **H. Walbaum**, *Beitrag zur Kenntnis der Fichtennadelöle*. Über die Zus. und Bestandteile der Fichtennadelöle war bisher nur sehr wenig bekannt, u. es stand die Prüfung derselben daher auf sehr unsicherer Grundlage. Vff. haben einige derartige Öle unzweifelhaft reiner Abstammung untersucht. Es zeigte sich, dafs in allen Ölen Ester des Borneols vorhanden sind, besonders Bornylacetat, und dafs diese Ester die Träger des eigentlichen Tannenduftes sind. Ferner wurden gefunden: —- und +-Pinen, —-Limonen, Dipenten, Phellandren, Silvestren u. Sesquiterpen (Cadinen von WALLACH).

1. *Edeltannenöl* (Abies pectinata D. C.) wird in der Schweiz und Tyrol aus Nadeln und jungen Zweigspitzen gewonnen. Es hat D^{15}. 0,875, ist linksdrehend (—20° 40′ bei 100 mm Rohrlänge) und besitzt einen erfrischenden Tannenduft. Von 150—170° destillieren 8%, von 170—185° 55%, alsdann findet Zers. statt, ausgehend von dem vorhandenen Bornylacetat. Zur weiteren Unters. wurde das Öl mit alkoh. Kalilauge verseift, mit Wasserdampf destilliert und das mitdestillierte Öl fraktioniert. Es konnten nachgewiesen werden — -Pinen, — -Limonen, — -Bornylacetat (4,5%) u. Sesquiterpen.

2. *Tannenzapfenöl* (Abies pectinata D. C) hat einen milderen Geruch wie das vorige, D. 0,854, ist linksdrehend (—72° bei 100 mm Rohrlänge), von 150—170° destillieren 16%, von 170—185° 76%. Es besteht im wesentlichen aus — -Pinen u. — -Limonen und nur ca. 0,5% Bornylacetat.

3. *Canadisches Tannenöl* (Abies canadensis L.) wird aus Nadeln und jungen Zweigen dargestellt. Es hat D. 0,907, Drehung —20° 54′. Von 150—170° sieden 11%, von 170—185° 37%. Es enthält — -Pinen, Sesquiterpen und sehr viel (36%) Bornylacetat.

4. *Fichtennadelöl* (Picea vulg. Lk.), aus Nadeln u. frischen Zweigen dargestellt, hat einen äufserst angenehmen, gewürzhaften Fichtenduft, D^{15}. 0,888, Drehung —21° 40′. Die Ausbeute an Öl beträgt 0,15%. Von 160—170° sieden 20%, von 170 bis 185° 50%. Es enthält — -Pinen, — -Phellandren, Dipenten, — -Bornylacetat (8,3%) und Sesquiterpen.

5. *Latschenkiefernöl* (Pinus Pumilis Haenke) wird aus Nadeln und Zweigen der Krummholzföhre gewonnen. Es hat D^{15}. 0,865, Drehung —7°. Von 160—170° siedet nichts, von 170—185° 70%; es besteht aus — -Pinen (u. wahrscheinlich auch + -Pinen), — -Phellandren, Silvestren, Bornylacetat (5%) und Sesquiterpen.

6. *Schwedisches Kiefernnadelöl* (Pinus silvestris L.), aus den Nadeln gewonnen, ist rechtsdrehend, hat D^{15}. 0,872, Drehung +10° 40′. Von 160—170° 44%, von 170—185° 40%. Es enthält + -Pinen, + -Silvestren und wahrscheinlich auch Bornylacetat.

7. *Deutsches Kiefernnadelöl* (Pinus silv. L.), von Vff. selbst hergestellt, hat D^{15}. 0,886, Drehung +10°. Von 160—170° sieden 10%, 170—185° 46%. Es enthält + -Pinen, + -Silvestren (Dipenten?), Sesquiterpen und einen Essigsäureester, wahrscheinlich Bornylacetat. — Neben Borneol kommt in den Kiefernnadelölen wahrscheinlich noch ein anderer alkoh. Bestandteil vor. Bornylacetat, sowohl die + - als die — -Verb. hat F. 29° und krystallisiert aus PAe. in oft zolllangen, rhombisch-hemiëdrischen Formen. — Die Borneolester anderer Fettss. sind im Geruch kaum von Bornylacetat zu unterscheiden, nur nimmt mit der Gröfse des Moleküls die Intensität des Geruches ab. Ihre Eigenschaften sind folgende:

	$K_{10\ mm}$	Opt. Dreh. 100 mm Rohrlänge	D^{15}.	Refraktion n D. bei 15°	Estergehalt d. Titration ermittelt
Formiat	90°	+31°	1,013	1,47078	97,89%
Acetat	98°	—38° 21′	0,991	1,46635	100,6 „
Propionat . . .	109—110°	+24°	0,979	1,46435	97,07 „
Butyrat	120—121°	+22°	0,966	1,46380	99,2 „
Valerianat . . .	128—130°	+20°	0,956	1,46280	98,56 „

(Arch. der Pharm. **231**. 290—305. März. SCHIMMEL & Co. Leipzig.) MUHLERT.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Martin Kirchner, *Untersuchungen über die Brauchbarkeit der „Berkefeldfilter" aus gebrannter Infusorienerde.* Die bisherigen Prüfungen der Kieselguhrfilter lauten für dieselben sehr günstig (**91**. I. 932). Vf. hat verschiedene dieser Filter auf ihre Fähigkeit, Mikroorganismen zurückzuhalten, geprüft und fand, daſs dieselben nicht immer ein keimfreies Filtrat zu liefern vermögen, und wenn dies eintritt, diese Fähigkeit nicht längere Zeit dauert, sondern höchstens einige Tage. Die Ergiebigkeit der sog. Tropffilter ohne Druck ist eine sehr geringe. Pathogenen Bakterien gegenüber verhalten sich die Berkefeldfilter nicht anders, als gegenüber den nichtpathogenen. Auch findet ein Überwuchern der pathogenen Keime durch die Saprophyten in früherer Zeit statt, als die Keimdichtigkeit der Filter vorhält. Alle bisher angestellten Unterss. zeigen, daſs die Porosität u. Keimdichtigkeit der einzelnen Filtercylinder verschieden groſs ist, so daſs von zwei anscheinend gleichen der eine brauchbar, der andere nicht vertrauenswürdig sein kann. Zwar stehen die Chamberlandfilter bezüglich ihrer Ergiebigkeit hinter den Kieselguhrfiltern weit zurück, bezüglich der Keimdichtigkeit übertreffen sie letztere aber. Auch zeichnen sich die Berkefeldfilter durch groſse Zerbrechlichkeit sehr unvorteilhaft aus. Die Verwendbarkeit der Filter im Feldverhältnis der Armee ist in Erwägung zu nehmen, setzt jedoch eine ununterbrochene und peinliche Überwachung durch Sachverständige voraus. (Z. Hyg. **14**. 299—318. Hyg.-Chem. Unters.-Stat. des X. Armeecorps Hannover.) PROSKAUER.

Calmette, *Chinesische Hefe.* Die Umwandlung von Stärke in gärungsfähigen Zucker kann auch durch organisierte Fermente geschehen. In China und Indochina benutzt man dazu das aktive Ferment aus der Symbiose eines Schimmelpilzes. Die Europäer bezeichnen dieses Ferment als *chinesische Hefe.* Zur Darstellung werden 46 aromatische Pflanzen, wie Ingwer, Pfeffer, Cardamom, Zimt, Nelken gepulvert, mit gleichen Teilen Reismehl vermischt, mit W. zu einem Teige angerührt und in Brote geformt. Nachdem sich auf letzterem dann ein Schimmelüberzug gebildet hat, werden sie in der Sonne getrocknet und sind fertig. Mit 1,5 kg dieser Hefe behandelt man 100 kg Reis und erzielt ungefähr 60 l Branntwein von 36°. Die Hauptrolle bei der Einw. der chinesischen Hefe auf Reis spielt ein Pilz, den Vf. Amylomyces Rouxii nennt. Derselbe stammt von der Aufsenseite der Reiskörner her, ähnlich wie die Weinhefe von den Trauben, die aromatischen Substanzen wirken nur geschmacksverändernd auf den A. Die Einw. des Amylomyces geschieht dadurch, daſs die in das Innere der Reiskörner dringenden Mycelröhren dort Diastase abscheiden.

In der chinesischen Hefe finden sich auch noch andere Organismen, die zur Alkoholbildung beitragen, z. B. Saccharomyceten. Von Krankheitsfermenten sind zwei als die schädlichsten zu erwähnen. Das eine, der fadenziehende Reisbacillus, ist ein Gegner des Amylomyces und verhindert den Anfang der Verzuckerung, er verwandelt die Stärke in eine gelatinöse, klebrige M. Das andere Ferment ist eine Pilzhefe, die davon befallenen Würzen liefern wenig A. von unangenehmem Geruch. (Ann. Inst. PASTEUR; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 275—76. April.) SACHSSE.

J. R. Green, *Pflanzliches Labferment.* Vf. zählt neben dem echten Labkraut (Galium verum) eine Reihe Labkräuter im weiteren Sinne auf, Pflanzen, die ein in seinen Wirkungen dem des Kälberlabmagens ähnliches Ferment enthalten. Acanthosicyos horrida, eine Cucurbitacee der wüsten Küstenstrecken Südwestafrikas, von den Eingeborenen Naras genannt und als Labpflanze benutzt, enthält das Ferment in allen Teilen der reifen Frucht, die das Aussehen und die Gröſse der Orange hat. Es läſst sich mit 60%igem A. ausziehen, wird durch Kochen zers., hält sich aber lange in der getrockneten Frucht. Withania coagulans, eine Solanee aus Afghanistan

und dem nördlichen Indien, enthält das Ferment in geringeren Mengen in den Fruchtstielen, außerordentlich reichlich aber in dem Samen. Dasselbe läßt sich leicht extrahieren, wirkt genau wie tierisches Lab und wird seit lange als wss. Auszug von den Eingeborenen zur Käsebereitung verwendet. Bei Datura Stramonium fand Vf. das Ferment nur in dem reifen Samen. Weiter wurde das Ferment, dessen physiologische Bedeutung noch unbekannt ist, gefunden in einzelnen Teilen von Clematis Vitalba, in den Blütenblättern von Cynara Scolymus u. Pinguicula vulgaris. (Bot. Centr.-Bl. **52**. 18; BIED. Cent.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 281. April.) SACHSSE.

Hermann Timpe, *Die Beziehung der Phosphate und des Caseïns zur Milchsäuregärung*. Die Mikroorganismen sind bekanntlich gegen ihre eigenen Stoffwechselprodd. sehr empfindlich und gehen darin zu Grunde, sobald sie eine bestimmte Konzentration erreicht haben. So wirkt auf den in spontan geronnener Milch am häufigsten vorkommenden Milchsäurebacillus, Bacillus acidi lactici, die von demselben erzeugte Säure schon in einer Konzentration von 0,04% vollständig wachstumshemmend, wodurch auch der weiteren Säureproduktion Einhalt gethan wird. Sind dagegen neutralisierende Substanzen zugegen, so geht Wachstum und Säurebildung ungehindert fort. Die erhebliche Säureproduktion in der Milch ist ebenfalls durch die Ggw. neutralisierender Substanzen zu erklären, die in mehrbasischen Phosphaten und im Caseïn bestehen. Die Phosphorsäure kann man nach SÖLDNER durchschnittlich als in ihrer zweibasischen Verb. in der Milch vorhanden annehmen, und da die zwar sauer reagierenden einbasischen Phosphate nicht nachteilig auf das Wachstum der Milchsäurebakterien einwirken, so geben die mehrbasischen Phosphate bei der Gärung so viel Alkali zur Neutralisierung der Milchsäure ab, bis nur einbasisches Salz vorhanden ist. Bei einem durchschnittlichen Gehalt von 0,2% P_2O_5 ist die durch das abgegebene Alkali neutralisierte Milchsäure gleich 0,2536 g in 100 g Milch. Ferner ist nach SÖLDNER in der Milch Caseïn an Kalk gebunden vorhanden, und zwar in einer Verb., die auf 100 Caseïn 1,55 CaO enthält. Durch Abgabe dieser Kalkmenge werden weitere 0,1402 g Milchsäure neutralisiert, wenn man den Caseïngehalt zu 2,5% annimmt. Das Caseïn besitzt aber, wie Vf. gefunden hat, trotz seines sauren Charakters die Fähigkeit, auch basische Funktionen auszuüben, und zwar werden von 100 Caseïn 8,415 Milchsäure gebunden, wodurch bei einem mittleren Caseïngehalt von 2,5% eine weitere Produktion von 0,2104 g Milchsäure in 100 g Milch ermöglicht wird, so daß der Gehalt an dieser Säure in saurer Milch rund 0,604% betragen kann, was sich durch Bestimmung der Säure in spontan geronnener Milch durchaus bestätigt fand. (Chem.-Ztg. **17**. 757—58. 31/5.) SACHSSE.

Berthelot, *Neuere Untersuchungen über stickstofffixierende Mikroorganismen*. Vf. konnte aus der Ackerkrume sieben verschiedene Arten von stickstofffixierenden Mikroorganismen isolieren, die zur Klasse Bacillus gehören, und welche er in ihren Eigenschaften beschreibt. Die Nährlösungen, auf denen die Versuche angestellt wurden, bestanden aus Humussäure, Humussäure mit Kaolin, bezw. mit COHN'scher Salzlsg., aus Kaolin allein, Kaolin, Zucker, Humussäure, COHN'scher Lsg. etc. in verschiedener Variation. Neben den erwähnten Bakterienarten wurde auch noch mit dem Aspergillus niger, mit Alternaria tenuis u. mit einem Gymnoascus experimentiert.

Die Verss. zeigten, daß es chlorophyllose Arten von Organismen giebt, welche Stickstoff zu binden vermögen; hierzu gehören vor allen Dingen gewisse Bakterien aus dem Boden. Die Ernährung dieser Wesen läßt sich nicht unterhalten durch C u. H, die aus der Zers. von CO_2 und H_2O der Atmosphäre stammen; sie ist abhängig von der Zers. gewisser Kohlehydrate oder C und H enthaltenden Stoffe, wie Zucker, Weinsäure, welche im allgemeinen für die Ernährung der Mikroorganismen eine Rolle spielen. In der nämlichen Zeit, als die Mikroorganismen N fixieren, müssen sie schon in ihrem Nährboden die für ihre Ernährung geeigneten Nährstoffe vorfinden. Es

scheint sogar notwendig, daſs diese letzteren selbst schon, wenn auch nur Spuren von N enthalten müssen, um den niederen Lebewesen das Minimum von Lebensfähigkeit zu geben, das für die Absorption des N unumgänglich nötig ist. Sind aber die N-haltigen Stoffe sehr reichlich vorhanden, so wird das Bakterium vorzugsweise auf deren Unkosten leben. Die Erfahrung lehrt, daſs letzteres sehr gut sich auf Nährböden mit komplizierteren N-Verbb. entwickelt, daſs es aber beim Fehlen derselben eine besondere Arbeit ausführen muſs, um N zu fixieren. Dies ist zweifellos eine Bedingung, welche die Art der N-Absorption aus gewissen Bodenarten beeinfluſst, und welche bei den früheren Beobachtungen des Vfs. eine Rolle spielten.

In allen Fällen, wo der Ackerboden, bezw. die darin befindlichen, organischen Stoffe mehr oder weniger schnell sich erschöpften, tritt unter dem Einflusse der Mikroben eine Regeneration jener Substanzen ein, welche für das Leben der chlorophyllhaltigen Pflanzen nötig ist. Die N- und C-Binder spielen eine komplementäre Rolle, sei es, daſs sie unabhängig von einander leben oder in Symbiose, wie z. B. bei den Leguminosen. Immer liegt der Ausgangspunkt für die N-Bindung nicht in den Pflanzen höherer Ordnung, sondern in gewissen niederen Mikroorganismen, welche das mit Pflanzen bebaute Land bevölkern. (C. r. **116**. 842—49. [24/4.*].) Prosk.

C. Liesenberg und **W. Zopf**, *Nachtrag zu der Abhandlung: Über den sogenannten Froschlaichpilz (Leuconostoc) der europäischen Rübenzucker- und der javanischen Zuckerfabriken* (**93**. I. 104). Vff. untersuchten die Natur der Säure, welche der Leuconostoc in Zuckerlsgg. produziert. Aus 1 l vergorener 10%iger Rohrzuckerlsg. isolierte Baumert einen sirupösen, allmählich krystallinische Struktur annehmenden Rückstand, welcher, nach der Krystallform beurteilt, als Calciumlaktat angesprochen wurde. Hieraus erhielten Vff. durch Umsetzung mit $ZnCl_2$ das Zinksalz, welches in der Form des Zinklaktates krystallisierte. Es scheint also, daſs der Leuconostoc Milchsäure bilde. (Beitr. z. Morphol. u. Biol. nied. Organ. Hft. 2. 1; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 339. Halle. Kryptogam. Lab.) Proskauer.

Trenkmann, *Beiträge zur Biologie des Kommabacillus*. Vf. stellte fest, daſs in nicht sterilisiertem W. Cholerabacillen schnell abnehmen, daſs sie aber nach dem Zusatz von Kochsalz je nach der Menge des letzteren eine ganz wesentliche Vermehrung zeigen, wogegen die Saprophyten sich weniger schnell vermehrten. Zusatz von Schwefelnatrium (1 Tropfen einer 10%igen Lsg. auf 10 ccm Brunnenwasser) hat eine Abnahme der Saprophyten, eine Vermehrung der Cholerabakterien zur Folge; noch besser eignet sich NaCl + Na_2S, um den letzteren die Fähigkeit zu geben, in Konkurrenz mit den Saprophyten die Oberhand zu erlangen. Vf. glaubt, durch Zusatz dieser beiden Natriumverbb. und nach dem Alkalisieren mit Sodalsg. die Auffindung von Cholerakeimen in einem W. zu ermöglichen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **13**. 313—20. [18/2.] Eisleben.) Proskauer.

R. Koch, *Über den augenblicklichen Stand der Choleradiagnose*. Die Cholera ist im einzelnen Falle in ihren klinischen Symptomen bekanntlich von der Cholera nostras, Kindercholera, gewissen Formen von Peritonitis, Vergiftungen durch Arsenik und durch einige organ. Gifte nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Nur ihr infektiöser Charakter, der sich durch die Entw. von Gruppenerkrankungen und das Umsichgreifen auf andere Orte zu erkennen giebt, und die ihr zukommende hohe Mortalität lassen die asiatische Cholera von den genannten Krankheiten unterscheiden. Auf der Höhe der Epidemie, wenn über den infektiösen Charakter der Krankheit kein Zweifel mehr obwalten kann, bedarf es daher nicht notwendig der bakteriologischen Untersuchung, um die nicht zu leichten Fälle von Brechdurchfall als der Cholera asiatica zugehörig erkennen zu lassen. Das eigentliche Feld der bakteriologischen Thätigkeit bilden der Beginn u. das Ende der Epidemie in einem Orte, wenn alles darauf ankommt, jeden einzelnen Fall als solchen richtig zu beurteilen und so

schnell als möglich durch geeignete Maßregeln für die Umgebung ungefährlich zu machen. Die bakteriologische Diagnostik muß aber schnell und sicher auszuführen sein, wenn man Nutzen von ihr haben will. Das Verf., welches sich im Institut für Infektionskrankheiten während der letzten Epidemien herausgebildet hat, besteht aus folgenden Teilen:

1. *Mikroskopische Untersuchung.* Aus dem zu untersuchenden Objekt (Darminhalt, Dejektionen) werden in der bekannten Weise, wenn irgend möglich, von einer der Fl. entnommenen Schleimflocke, Deckglaspräparate hergestellt; zum Färben nimmt man am besten eine verd. ZIEHL'sche Fuchsinlsg. Je nach der Schwere des Falles sieht man in derartigen Präparaten die Cholerabakterien ganz oder nahezu in Reinkulturen oder gemischt mit den gewöhnlichen Darmbakterien, unter diesen vorwiegend das Bacterium coli in allen Abstufungen. Handelt es sich um massenhafte Cholerabakterien, so liegen dieselben in der Regel, und zwar an den Stellen, wo der Schleim bei der Präparation fadenförmig ausgezogen ist, in charakteristisch geformten Gruppen zusammen. Sie bilden nämlich Häufchen, in denen die einzelnen Bacillen dieselbe Richtung haben, so daß es aussieht, als wenn ein kleiner Schwarm derselben, wie etwa Fische in einem langsam fließenden Gewässer, hintereinander herziehen. Erst wenn das Bakteriengemisch ein komplizierteres wird, fängt die mkr. Diagnose an, unsicher zu werden. Der Untersuchende muß aber die nötige Übung haben, um auf den Befund hin sicher die Diagnose stellen zu können.

2. *Die Peptonkultur.* Dieselbe wird angelegt, um die mkr. Diagnose nachträglich sicher zu stellen, oder wo die erstere unsicher bleibt. In eine 1%ige sterilisierte Peptonlsg. in Reagensgläschen, welche 1% NaCl enthält, wird eine Schleimflocke oder mehrere Platinösen der Dejektionen hineingebracht und die Fl. bei 37° aufbewahrt. Nach etwa 8 Stdn. finden sich an der Oberfläche der Peptonröhrchen Cholerabakterien in Reinkulturen. Mit solchen Fll. kann man dann die Indolrk. anstellen. Nicht jedes käufliche Pepton eignet sich für diesen Zweck, weshalb es notwendig ist, vorher das Präparat auf seine Fähigkeit, als bevorzugtes Nährmaterial für Cholerabakterien zu dienen, zu prüfen und den erforderlichen Grad der Alkalinität durch Zusatz von Soda experimentell festzustellen.

3. *Die Gelatineplattenkultur.* Diese ist zugleich mit der Peptonkultur anzusetzen. In der Technik des Verfahrens hat sich nichts geändert. Man benutzt die üblichen 3 Verdd. hierzu. Die Gelatinekulturen (in PETRI'schen Schälchen) hält man bei 22° C., wobei sie schon in 15—20 Stdn. ihr charakteristisches Aussehen erhalten. Bei dieser Gelegenheit macht Vf. darauf aufmerksam, daß die FINKLER'schen Bakterien in gar keiner Beziehung zur sogen. Cholera nostras stehen und mit den richtigen Cholerabacillen nicht verwechselt werden können. „Die FINKLER'schen Bacillen sollten doch endlich einmal von der Bildfläche verschwinden".

4. *Agarplattenkultur.* Das Wachstum der Cholerabakterien auf Agar ist zwar kein so charakteristisches, wie dasjenige auf der Gelatine, aber dasselbe unterscheidet sich doch von demjenigen anderer Bakterienarten. Die Cholerabacillen bilden darauf mäßig große Kolonien mit einem graubraunen, transparenten Aussehen. Die fraglichen Kolonien müssen jedesmal mkr. darauf geprüft werden, ob sie auch aus Bakterien bestehen, die morphologisch mit den Cholerabakterien übereinstimmen. Der Gewinn der Agarkultur liegt darin, daß man dieselbe bei 37° C. halten und daher bereits nach 8—10 Stunden über isolierte Kulturen verfügen kann. Man gießt Agar in Doppelschälchen aus, läßt diese zur Verjagung des Kondenswassers einige Tage im Brütapparat stehen und benutzt sie erst dann zur Kultur. Um die Kolonien auf der Oberfläche zu erhalten, streicht man das Aussaatmaterial mit einer Platinöse aus.

5. *Die Cholerarotreaktion* (Indolrk.). Diese muß in den Peptonkulturen in der Weise ausgeführt werden, daß man vorsichtig konz. H_2SO_4 unter die Oberfläche

schichtet. Sie tritt nur bei nitratarmen, bezw. nitratfreien Peptonen ein, welchen letzteren man die geeignete Menge Nitrat zugesetzt hat. Die Schwefelsäure muſs frei sein von N_2O_3, und die Cholerabakterien müssen in Reinkultur vorhanden sein.

6. Schlieſslich muſs noch der Tierversuch (intraperitoneale Injektion) mit einer Bouillonaufschwemmung der Reinkultur angestellt werden. Vf. giebt eine Übersicht, wie man diese sechs einzelnen Phasen anstellen muſs, um in kürzester Zeit eine sichere Choleradiagnose zu erhalten.

In analoger Weise benutzt man das Peptonverf. für die *Wasseruntersuchung*. Hierfür muſs möglichst viel W. (2 l wenigstens) in verschiedenen Gefäſsen verteilt mit 1% Pepton und 1% NaCl angesetzt, d. h. bei 37° C. im Brütschrank 12 Std. lang aufbewahrt werden. An der Oberfläche sammeln sich dann nach dieser Zeit Cholerabakterien an, die man mkr., durch die Gelatine- und Agarkultur, durch die Indolrk. und den Tierversuch identifizieren muſs. Erst wenn alle diese Operationen zu einem positiven Resultate führen, kann man die Ggw. von Cholerabakterien im W. behaupten. (Z. Hyg. **14**. 319—338. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) Prosk.

A. Stutzer u. **R. Burri**, *Untersuchungen über die Bakterien der Cholera asiatica. I. Das Wachstum der Cholerabakterien in Nährgelatine von verschiedenem Alkaligehalte.* Dahmen (**93**. I. 48) verwendet zur Unters. der Fäces auf Cholerabakterien eine Nährgelatine mit 1% krystall. Soda (= 0,37% Na_2CO_3). Diesen Vorschlag prüften die Vff. u. fanden, mit zwei Kulturen verschiedener Abstammung arbeitend, für die eine derselben das Optimum der Alkalinität zu 0,1% Na_2CO_3, für die Dahmen'schen Bakterien zwischen 0,2—0,3%, jedoch etwas näher an 0,2% Na_2CO_3 liegend. Letzteres Resultat deutete darauf hin, daſs die Choleravibrionen ihre Lebensbedürfnisse durch Fortzüchtung auf künstlichen Nährböden geändert haben müssen. Bei frischen Kulturen aus Hamburg (1892) fanden Vff. die Angaben von Dahmen bestätigt. Durch Fortzüchtung der ersterwähnten Kulturen unter anaëroben Verhältnissen erlangten diese nicht wieder die Eigenschaft, bei höherem Alkaligehalt wachsen zu können. Bezüglich des Nachweises der Cholerabakterien ergiebt sich die Thatsache, daſs diese einen Gehalt von 0,4—0,5% Na_2CO_3 vertragen, während viele andere Bakterienarten bei Ggw. dieser Mengen Alkali zu Grunde gehen. Es ist notwendig, Nährgelatinen von ganz bestimmtem Alkalinitätsgrade vorrätig zu halten. Da beim Sterilisieren der letztere abnimmt, so setzt man vor der Unters. auf Cholerabakterien zu abgemessenen Mengen der schwach alkal. (0,01—0,02% Na_2CO_3 enthaltenden) Nährgelatine die nötige Menge von sterilisierter Sodalsg. zu. Eine trübe, zum Erkennen der Cholerakolonien gute Dienste leistende Gelatine erhält man, wenn man den Alkaligehalt auf 0,3—0,4% Na_2CO_3 bringt. Der Gehalt der ursprünglichen Nährgelatine an Alkali darf jedoch (vor der Erhöhung auf 0,3—0,4% Na_2CO_3) 0,03% Na_2CO_3 nicht übersteigen.

II. *Das Verhalten der Cholerabakterien gegen stark verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure.* Als Nährflüssigkeit für die Bakterien wurde eine 2%ige Lsg. von Pepton Merck mit 0,5% NaCl gewählt. Bereits 0,03% H_2SO_4 genügen, um Cholerabakterien in einer Stunde zu töten, während für die Phosphorsäure diese Zahl zwischen 0,05—0,08% liegt. Die hohe Wirksamkeit der H_2SO_4 legt die Frage nahe, ob man dieselbe nicht zur Desinfektion von Fäkalien, Abtritten etc. benutzen könnte. Der Ätzkalk hat verschiedene Schattenseiten bei seiner Benutzung, und deshalb wurde geprüft, ob nicht Ammoniak oder Ammoniumcarbonat als Ersatz dafür dienen könne. Es zeigte sich aber, daſs die Cholerabakterien gegen NH_3 nicht sehr empfindlich sind, denn sie werden durch 0,20% erst nach 5 Stunden getötet; ihre Empfindlichkeit gegen Ammoniumcarbonat ist eine noch geringere.

III. *Untersuchungen über die Indolreaktion.* Es wurde der Einfluſs des Lichtes, der Wärme, eines Gehaltes der verwendeten Peptonlsg. an freier Säure, bezw. an

Alkali, der Konzentration der Peptonlsg. und der Peptonsorte auf das Zustandekommen der Indolreaktion geprüft. Das Licht hatte gar keinen Einfluſs geäuſsert, wogegen Wachsen der Cholerabakterien in der Peptonlsg. bei Blutwärme die Indolreaktion begünstigte. Der Alkaligehalt, welcher für das Wachstum der Vibrionen am meisten geeignet ist, ist auch für das Zustandekommen der Rk. vorteilhaft. Um möglichst junge Kulturen auf die Indolreaktion zu prüfen, sind $^1/_2$%ige Lsgg. von Pepton in Leitungswasser, wie sie BEYERINCK (**93.** I. 106) empfiehlt, sehr geeignet. Lsgg. von 1 und 2% Pepton sollen dann Anwendung finden, wenn man Kulturen 24 Stunden oder später auf die Indolreaktion prüfen will. Die Peptonsorte — von den Vff. wurde Pepton ADAMKIEWICZ-MERCK u. DENAEYER'sches Pepton geprüft — war für das Zustandekommen der Rk. gleichgültig. Als Säure wird eine 1 : 5 verd. H_2SO_4 empfohlen; vorsichtiges Erwärmen nach Zusatz der Säure (bis zur stark sauren Rk.) beschleunigt die Entwicklung der Rk. Man soll die Cholerakulturen mindestens 6 Stunden lang im Brütschrank stehen lassen, ehe man die Rk. anstellt. (Z. Hyg. **14.** 9—26. Bonn.) PROSKAUER.

A. Wassermann, *Untersuchungen über die Immunität gegen Cholera asiatica.* Es gelingt sicher, Meerschweinchen gegen die intraperitoneale Infektion mit lebenden Choleravibrionen zu schützen. Um dies zu erreichen, ist es nötig, den Tieren Choleravibrionen oder deren Leibessubstanz in solcher Menge einzuführen, daſs eine spezifische leichte Erkrankung, eine Allgemeinreaktion, darauf erfolgt. Es ist gleichgültig, ob diese Wirkung durch geringere Mengen lebender Choleravibrionen oder durch irgendwie abgetötete in gröſseren Dosen hervorgerufen wird. Das Wesentliche, worauf es ankommt, ist das Überstehen der spezifischen Allgemeinreaktion. Der Schutz tritt 24 Stdn. nach der Vorbehandlung ein und ist einer beschränkten u. hohen Steigerung bis jetzt nicht fähig. Er hält auch nicht länger wie 5 Monate an. — 0,01 mg des Blutserums eines Cholerarekonvaleszenten schützte ein Tier von 300 g Gewicht gegen die tödliche Infektion mit Cholerabacillen. Eine Heilwirkung besitzt ein solches Serum nicht. Das Serum des Cholerakranken erhielt die Schutzkraft erst nach ca. 4 Wochen, und nach weiteren 3 Wochen war diese noch um das 10-fache vermehrt; die Schutzkraft behält das Serum über 5 Monate bei. (Z. Hyg. **14.** 35—45. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

R. Pfeiffer u. **A. Wassermann**, *Untersuchungen über das Wesen der Choleraimmunität.* PFEIFFER hatte früher (**92.** I. 484) nachgewiesen, daſs die charakteristischen, bei Meerschweinchen nach intraperitonealer Injektion von Cholerakulturen beobachteten Krankheitserscheinungen durch Giftsubstanzen hervorgerufen werden, die an dem Körper der Choleravibrionen gebunden sind. Die von PFEIFFER mitgeteilten Verss. sind zwar von SCHOLL (**92.** II. 765), GRUBER und WIENER (**93.** I. 48) angezweifelt worden; diese Zweifel heben die Vff. indes, indem sie durch von neuem angestellte Verss. die PFEIFFER'schen Resultate bestätigt fanden. Bei den Versuchstieren tritt nach intraperitonealer Injektion lebender oder mit Chlf. abgetöteter Cholerabacillen, von der Agarfläche der Kulturen abgelöst, zunächst eine geringe Steigerung der Temperatur, darauf aber eine Erniedrigung ein. War die intraperitoneale Dosis groſs genug, so starb das Tier. Dagegen ist das keimfreie Filtrat von Cholerabouillonkulturen fast ungiftig. Meerschweinchen, die durch eine Vorbehandlung immunisiert waren, gingen auf dieselbe Giftdosis, wie die nicht vorbehandelten Tiere, und unter absolut identischen Intoxikationserscheinungen zu Grunde, zeigten also keine Spur von Giftfestigung. Die Choleraimmunität ist also nur eine begrenzte und beruht nicht auf einer Widerstandsfähigkeit gegen die spezifischen Toxine des Cholerabacillus, sondern auf einer baktericiden Eigenschaft der im Peritoneum der Tiere sich abspielenden Prozesse, durch welche die Produktion der Giftsubstanzen in Schranken gehalten wird. Es ist geradezu die Regel, daſs das Peritoneum vorbehandelter Tiere,

wenn diese nach Einverleibung zu grofser Quantitäten der lebenden Cholerasubstanz der Intoxikation erliegen, steril gefunden wird.

Vff. konnten feststellen, dafs, den Angaben LAZARUS entsprechend (92. II. 1080), Bruchteile eines Milligrammes von dem Serum choleraheilter Menschen welches stark immunisierende Eigenschaften besitzt, Meerschweinchen eine gewisse Immunität verliehen gegen eine sonst letal wirkende Dosis der lebenden Cholerabakterien. Man kann aber diese Giftfestigung nicht so weit treiben, wie es für das Tetanusgift erreicht worden ist, denn es giebt eine obere Grenze der Giftdosis, die auch bei der Injektion der gröfsten Serummengen nicht überschritten werden darf. Die gröfsten überhaupt verwendbaren Mengen des hochimmunen Menschenserums vermögen den damit vorbehandelten Meerschweinchen keinen merklichen Schutz gegen die durch Chlf. abgetöteten Choleravibrionen zu verleihen, und das Serum selbst ist nicht im stande, wenn es im Reagensglase mit Choleratoxinen gemischt wird, eine Entgiftung des Gemisches herbeizuführen. Es ist demnach nicht richtig, die Choleraimmunität als eine Giftfestigung zu bezeichnen; sie beruht vielmehr auf einer baktericiden Eigenschaft des Tierkörpers. Die baktericide Kraft des Serums von Cholerarekonvaleszenten ist nicht höher, als die des normalen Menschenserums. Auch ist die menschliche Cholera ganz etwas anderes, als der aus Infektion und Intoxikation gemischte Prozefs, den man bei Meerschweinchen durch intraperitoneale Injektion der Cholerabakterien erzielen kann; das Analogon der menschlichen Cholera ist vielmehr in der Cholerainfektion per os nach der KOCH'schen Methode gegeben. Gegen letztere Infektion bietet die Immunisierung durch aktives Serum keinen Schutz. (Z. Hyg. **14**. 46—63. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

Max Bleisch, *Über einige Fehlerquellen bei Anstellung der Cholerarotreaktion und ihre Vermeidung.* Die Indolreaktion, welche für die Diagnose der Cholerabacillen so wichtig ist, tritt nicht immer auf Zusatz von Schwefelsäure zu Cholerapeptonkulturen auf. Die für das Zustandekommen der Cholerarotreaktion neben Indol notwendigen Nitrite werden durch die Cholerabakterien selbst im wesentlichen aus den im Nährmedium vorhandenen Nitriten gebildet. Auch in Peptonkochsalzlsgg., in denen die Nitrate durch die Diphenylaminreaktion nicht nachgewiesen werden können, können durch die Cholerabakterien Nitrite gebildet werden, jedoch in so geringer Menge, dafs sie allein für das Zustandekommen der „Rotreaktion" ohne Einfluſs bleiben. Schon ein sehr geringer Überschufs an Nitraten im Nährmedium über das an sich sehr niedrige Optimum genügt indes, um den Eintritt der Rk. unter dem Einfluſs der aus ihnen im Überschufs gebildeten Nitrite zu verhindern. Den gleichen Einfluſs üben überschüssige fertige Nitrite im Nährboden aus. Eine weitere Veranlassung zum gänzlichen oder längeren Ausbleiben der Rk. kann unter Umständen eine durch die Zus. des Nährmediums bedingte mangelhafte, bezw. verzögerte Indolbildung abgeben. Andererseits kann die Verwendung nitrithaltiger Nährmedien oder Säuren zur Rk. eine Cholerarotreaktion vortäuschen. Der Gehalt der in gewöhnlicher Weise zubereiteten Fleischpeptonbouillon an den zur Rk. notwendigen Stoffen, besonders an Nitraten, ist ein so wenig konstanter, dafs in Rücksicht auf die daraus entspringenden Fehlerquellen ihre Verwendung als Nährmedium bei Anstellung der Cholerarotreaktion zu diagnostischen Zwecken sich nicht empfiehlt. Reine Peptonkochsalzlsgg., denen die Nitrate in der zur Rk. notwendigen Menge genau zugemessen worden sind, verdienen deshalb, und weil sie die Rk. in bedeutend kürzerer Zeit geben, den Vorzug. Zur Anstellung der Rk. sind aufserdem nur nitritfreie Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, zu verwenden.

Als für die Rk. geeignetes Nährmedium empfiehlt sich eine 2%ige Lsg. von WITTE'schem Pepton, die noch 0,5% reinstes Chlornatrium und 30 Tropfen einer Kaliumnitratlsg. (0,08 auf 100) enthält. Dieses entspräche also 12 mg KNO_3 in

100 ccm der Nährlsg. Die Lsg. wird gekocht, filtriert u. sterilisiert u. giebt bereits nach 4—6-stünd. Aufenthalt bei 37° C., nachdem sie vor dieser Zeit mit Cholera geimpft worden war, mittels Schichtung auf konz. H_2SO_4 die Indolreaktion, während Bouillon hierzu 12—24 Stdn., mitunter sogar mehrere Tage braucht. Das Pepton mufs alkal. sein u. darf keine Nitrate oder wenigstens nur Spuren davon enthalten. Man wird jedenfalls gut thun, die Nitratmenge, welche zum Auftreten der Rotreaktion vorteilhaft ist, durch einen Vorversuch zu ermitteln. (Z. Hyg. **14**. 103—15. Cosel O/S.)

PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

P. van Romburgh, *Cyanwasserstoffsäure in den Pflanzen.* Kautschuk liefernde Pflanzen, wie Manihot Glaziovii Müll. Arg., Hevea brasiliensis Müll. Arg. u. Hevea spruceana, enthalten eine Substanz — vielleicht eine Verb. von CNH mit Aceton oder Glykose —, die sich unter CNH-Entw. zersetzt. Auch die Blätter von Indigofera galegoïdes D. C., welche übrigens keinen Indigo liefert, entwickeln beim Liegen in W. CNH und Benzaldehyd. (Ak. royale d. Sc. d'Amsterdam. 28/4.; Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 50.)

MUHLERT.

O. Kellner und **M. Nagaoka**, *Analysen von Reis.* Vff. analysierten 9 Proben und fanden folgende Zahlen, bezogen auf Trockensubstanz:

Rohprotein	10,51	9,41	9,66	11,12	10,40	9,04	9,84	9,91	11,16
Rohfaser	1,31	1,11	1,32	0,97	0,92	0,90	1,28	1,02	1,10
Rohfett	2,97	2,34	2,47	2,77	2,41	2,29	2,56	2,61	2,25
N-freie	83,80	85,81	85,12	83,69	84,71	86,31	84,83	84,94	83,90
Asche	1,41	1,33	1,43	1,45	1,56	1,46	1,49	1,51	1,59

Die folgende Tabelle giebt den Gesamtstickstoff, den Eiweifsstickstoff und den Nichteiweifsstickstoff.

Gesamt-N	1,682	1,505	1,545	1,763	1,677	1,447	1,572	1,585	1,785
Eiw.-N	1,596	1,397	1,437	1,596	1,509	1,318	1,406	1,501	1,698
Nichteiw.-N	0,086	0,108	0,108	0,167	0,168	0,129	0,169	0,084	0,087.

In 100 Teilen Asche waren vorhanden:

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
22,47	4,55	2,93	12,60	1,63	48,31	0,23	6,53	0,91.

(Imperial University, College of Agriculture, Bull. Nr. 12. 23—25. Komaba, Japan.)

SACHSSE.

A. Bach, *Assimilation der Kohlensäure durch chlorophyllhaltige Pflanzen.* Nach allgemeiner Annahme erfolgt die Zers. der CO_2 nach der Gleichung $CO_2 + H_2O = CH_2O + O_2$. Vf. macht nun auf folgenden analogen Fall aufmerksam. Schweflige Säure zers. sich im Lichte nach der Gleichung:

$$3H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + H_2O + S.$$

Hiernach könnte man für die Zers. der CO_2 die analoge Gleichung annehmen:

$$3H_2CO_3 = 2H_2CO_4 + H_2O + C.$$

Hierbei hört indes die Analogie auf, denn während sich im ersten Falle freier Schwefel abscheidet, bildet sich im zweiten Formaldehyd. Was H_2CO_4 anlangt, so würde dieses das Hydrat der Perkohlensäure sein, das dem Anhydrid CO_3 entspricht, welches BERTHELOT bei der Einw. des elektrischen Funkens auf CO_2 allein oder auf

ein Gemisch von CO_2 u. O beobachtet hat. Diese Perkohlensäure zerfällt dann nach der Gleichung:

$$2H_2CO_4 = 2CO_2 + 2H_2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + O_2.$$

Um nachzuweisen, daſs die Zers. der CO_2 im Sinne dieser Gleichungen verläuft, d. h., daſs sich dabei H_2O_2 bildet, benutzt Vf. eine Lsg. von Uranacetat, die ein empfindliches Reagens auf das Superoxyd ist. Läſst man durch eine 1,5%ige Lsg. von Uranacetat im direkten Sonnenlichte einen CO_2-Strom hindurchgehen, so bemerkt man nach einiger Zeit eine Trübung der Fl., u. es entsteht ein geringer, zum Teil hellbrauner, zum Teil braunvioletter Nd., der auf dem Filter gelb wird u. sich in Uranhydrat umwandelt. Dieser Nd. l. sich in Essigsäure, läſst aber auf dem Filter einen bräunlichen Fleck, der in überschüssiger Essigsäure unl. ist, durch einen Tropfen HCl aber verschwindet. Besteht dieser Nd. aus Uransuperoxyd, so kann man sich im Sinne von Vfs. Hypothese folgende Vorstellung machen. Die CO_2 spaltet sich in Formaldehyd und Perkohlensäure, die Uranpercarbonat bildet. Dieses zers. sich in CO_2 und Uransuperoxyd, und da dieses in Berührung kommt mit dem Formaldehyd, so wird es zu niederen Uranoxyden reduziert. Vf. glaubt, damit die Existenz der sog. Perkohlensäure bei der Reduktion der CO_2 wahrscheinlich gemacht zu haben, obwohl er seine Resultate nicht als absolut beweisend hinstellt. (C. r. **116**. 1145—48. [15/5.].) SACHSSE.

Liebscher, *Beitrag zur Stickstofffrage.* Als sichergestellt darf man jetzt annehmen, daſs die Leguminosen freien Stickstoff verwerten können, wobei es sich freilich noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden läſst, ob die N-Sammlung eine Funktion der Leguminosenpflanze oder ihres Wurzelpilzes sei. Als sichergestellt darf aber auch betrachtet werden, daſs gewisse, überall auf feuchten Böden vorkommende Algen die Fähigkeit haben, atmosphärischen N zu sammeln, und damit entsteht auch die Frage, ob, in welchem Maſse und unter welchen Bedingungen auch andere, namentlich höhere grüne Pflanzen, die Fähigkeit zum Sammeln freien Stickstoffs haben. Diese Frage hat zunächst durch die Arbeiten von FRANK und PETERMANN keine genügende Beantwortung erfahren u. hat somit die Veranlassung zu den Verss. des Vfs. gegeben, zu denen Nichtleguminosen (Hafer und Senf) dienten, und die mit aller erforderlichen Genauigkeit angestellt wurden. Als Einleitung schickt Vf. deshalb seiner Arbeit eine Unters. der Methode der N-Bestimmung im Boden und des Maſses ihrer Fehlergröſse voraus.

Die Resultate der Unters. faſst Vf. in folgende Sätze zusammen: 1. Nicht nur gewisse Bodenalgen sowie die Hülsenfrüchte und Kleearten, sondern auch Hafer und Senf besitzen die Fähigkeit, freien atmosphärischen N zu fixieren. Wahrscheinlich hat also FRANK recht, wenn er die Assimilation des freien N als eine Eigenschaft aller grüner Gewächse betrachtet. — 2. Die Assimilation des freien N erhält aber bei allen Pflanzen erst dadurch eine gewisse Bedeutung, wenn dieselben die Bedingungen zu üppigem Wachstume finden, wenn also W., Wärme, Licht und Nährstoffe im Optimum vorhanden sind. — 3. Hierzu gehört bei manchen Pflanzen, wie bei Hafer, wahrscheinlich auch bei Buchweizen, namentlich aber bei Senf, eine reichliche Ernährung mit Nitratstickstoff, die manchen Hülsenfrüchten, z. B. den Erbsen und noch mehr der Lupine nicht nur nicht nötig ist, sondern sogar ihre Fähigkeit, freien N zu sammeln, beeinträchtigt. — 4. Zu normalem Wachstum und damit auch zur Äuſserung der Fähigkeit des Sammelns erheblicher Mengen von freiem N gehört dagegen für Hülsenfrüchte und Kleearten jedenfalls die Symbiose mit Knöllchenbakterien. — 5. Auch unter günstigen Wachstumsbedingungen werden vermutlich nicht alle Pflanzen gleich groſse N-Mengen sammeln können. Der Senf u. die Erbsen haben sich bei passender Ernährung in den Verss. des Vfs. vor dem Hafer erheblich ausgezeichnet. Es hängt dies vielleicht damit zusammen, daſs der Senf in dem vom

Vf. benutzten Vegetationsstadium, d. h. bis zur Blütezeit, im stande ist, so viel N in der Substanz seiner Stengel und Blüten aufzuspeichern, daſs seine Trockensubstanz im Proteïngehalte mit den Samen der Hülsenfrüchte wetteifert. — 6. Wo man für Futtergewinnung oder zur Gründüngung ein üppiges Wachstum der Lupinen, der Serradella, der Wicken- oder Kleearten etc. erwarten kann, wird man voraussichtlich für die genannten Zwecke vom Anbau dieser Gewächse nicht abgehen dürfen. Man wird sich sagen müssen, daſs dort, wo man mit Hilfe dieser Gewächse erhebliche Mengen von N sammeln kann, dies mit Pflanzen wie der Senf nicht in gleich günstiger Weise geschehen kann, weil dieser zum Teil andere Bedingungen zu üppigem Wachstum erfordert. — 7. Oft wird aber die Erzielung eines üppigen Bestandes von Hülsenfrüchten und Kleearten nicht möglich sein. Wenn in solchen Fällen weiſser Senf erfahrungsmäſsig die Bedingungen zu üppigem Wachstum findet, dann wird man diesem den Vorzug geben, oder man wird Mengsaaten von Hülsenfrüchten u. weiſsem Senf in der Weise ausführen, daſs man weiſsen Senf an denjenigen Stellen des Feldes nachsäet, wo die Hülsenfrüchte aus irgend einem Grunde an Üppigkeit des Wachstums zu wünschen übrig lassen. (J. Landw. **41**. 139—98. 9/6. Göttingen, landw. Institut.) SACHSSE.

K. Purjewicz, *Wirkung des Lichtes auf den Atmungsprozeſs bei den Pflanzen.* Nach den Unterss. von BONNIER u. MANGIN über die Atmung von Hutpilzen, bezw. chlorophyllfreien Organen höherer Pflanzen, vermindert das Licht, u. zwar vornehmlich die roten und gelben Strahlen, die Atmungsenergie. Vf. hat diese Ergebnisse aus verschiedenen Gründen als etwas zweifelhaft angesehen und sie deshalb einer Nachprüfung unterworfen. Die mit Pilzen ausgeführten 43 Versuchsreihen bestätigten mit einer einzigen Ausnahme die Angaben BONNIER's und MANGIN's, daſs die Atmungsintensität bei diesen Pflanzen durch das Licht vermindert wird. Bei den Objekten aus der Reihe der höheren Pflanzen (Wurzeln, Rhizome, Blüten, etiolierte Keimlinge) stellte sich aber im Gegensatz zu den Angaben jener Forscher bei der überwiegenden Mehrzahl der Versuchsreihen (21 unter 31) heraus, daſs das Licht eine Steigerung der Atmungsintensität bewirkt. (Botan. Centralbl. **47**. 130—32; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 255—56. April.) SACHSSE.

Wilhelm Broocks, *Die tägliche und stündliche Assimilation einiger Kulturpflanzen.* Die Verss. mit verschiedenen Kulturpflanzen zeigten, daſs grüne Blätter im Freien wachsender Pflanzen je nach der Intensität und Dauer der Beleuchtung und nach der Temperatur ihre Trockensubstanz vermehren, während bei niedriger Temperatur eine kleine Abnahme eintritt. Bei wolkenlosem Himmel fand die gröſste Zunahme in der ersten Tageshälfte (6—12) oder, den Tag in drei Perioden geteilt, im mittleren Tagesdrittel (10—2) statt, die gröſste stündliche Zunahme von 11—12. Das Maximum der Tageszunahme war an solchen Tagen um 12 Uhr mittags erreicht. An Tagen mit wechselnder Beleuchtung fielen die Maxima auf eine Vor- oder Nachmittagsstunde. Das Maximum der Tageszunahme läſst sich demnach nur durch stündliche Verss. feststellen, einfache Tagesversuche genügen hierzu nicht, halbe Tagesversuche geben annähernd richtige Ergebnisse nur, wenn der ganze Tag wolkenfrei ist. Während der Nacht ergab sich stets eine Abnahme, die bei hoher Temperatur schneller als bei niedriger erfolgt. Dieselbe war in der ersten Nachthälfte (6—12) bedeutender als in der zweiten. Ob in der zweiten Nachthälfte noch eine kleine Abnahme oder schon eine geringe Zunahme sich erweist, scheint wesentlich von der Beleuchtung in den frühen Morgenstunden abzuhängen. (Inaug.-Diss. Halle 1892; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 281. April.) SACHSSE.

M. Nencki, *Zusammensetzung des Hämatins und Hämatoporphyrins.* Durch frühere Unterss. (**84**. 440; **89**. II. 797) hat Vf. gezeigt: 1. daſs das Hämoglobin bei der Behandlung mit verd. Säuren oder Alkalien Sauerstoff und W. aufnimmt und

sich in Eiweifssubstanz, *Globin*, und Farbstoff, *Hämatin*, spaltet. — 2. dafs bei der Zers. des Hämoglobins mit einer Lsg. von HCl in Amylalkohol sich Krystalle abscheiden, welche die Zus. $(C_{32}H_{30}N_4FeO_3HCl)_4.C_5H_{12}O$ haben und folglich HCl und Amylalkohol enthalten. Diese Krystalle der Verb. von *Hämin* mit HCl und Amylalkohol nehmen W. auf, geben HCl und Amylalkohol ab und verwandeln sich in *Hämatin*, wenn man sie mit verd. Alkalien behandelt:

$$(C_{32}H_{30}N_4FeO_3HCl)_4.C_5H_{12}O + 4NaHO = 4C_{32}H_{32}N_4FeO_4 + C_5H_{12}O + 4NaCl.$$

Oder die Krystalle von Hämin geben bei Einw. von Eg. und HBr Eisen ab und verwandeln sich nach der folgenden Gleichung in *Hämatoporphyrin:*

$$C_{32}H_{30}N_4O_3FeHCl + 2HBr + 3H_2O = 2C_{16}H_{18}N_2O_3 + FeBr_2 + HCl + H_2.$$

Diese Resultate sind nun verschiedentlich angegriffen worden, zunächst von Hoppe-Seyler (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 601). Der Unterschied zwischen der Häminformel von Hoppe-Seyler u. der Formel des Vfs. erklärt sich dadurch, dafs seine mittels Essigsäure dargestellten Häminkrystalle Essigsäure in Verb. enthielten, gerade wie die des Vfs. Amylalkohol enthalten. Andere Einwendungen gegen die Resultate des Vfs. sind von Gautier (Chimie biologique, Paris 1892) gemacht worden, der sich wesentlich dabei mit auf Analysen von Hoppe-Seyler u. Cazeneuve stützt. Diese Angriffe werden vom Vf. als ganz unberechtigt zurückgewiesen. (Arch. sciences biol. **2**. 121—31. 17/5.) Sachsse.

H. Bertin-Sans und **J. Moitessier**, *Verfahren zur Darstellung des Oxyhämoglobins aus Oxyhämatin und einer Eiweifssubstanz.* (Vgl. **93**. I. 744.) Um die zur Verb. geeignete Eiweifssubstanz zu erhalten, erhitzt man das Koagulum, das durch Einw. von Ä. auf defibriniertes Ochsenblut entsteht, mit A., der weinsäurehaltig ist. Man filtriert und läfst das Filtrat langsam in überschüssigen Ä. einfliefsen. Man erhält weifse Flocken, die man erst mit Ä. auswäscht u. dann in möglichst wenig W. l. Die Lsg. wird durch einen Luftstrom noch von dem in ihr enthaltenen Ä. befreit, sie hat saure Rk. und enthält ein Acidalbumin oder eine Albuminsäure. Andererseits l. man reines, nach dem Verf. von Cazeneuve dargestelltes Oxyhämatin in Kalilsg. (2,8 g KOH pro Liter). Mit der gleichen Kalilsg. titriert man die Lsg. des Acidalbumins. Man setzt nun zur Lsg. des Oxyhämatins so lange die Lsg. des Acidalbumins oder der Eiweifssubstanz, bis die Oxyhämatinlsg. zu $^8/_{10}$—$^9/_{10}$ gesättigt ist. Die Fl. zeigt sofort das Spektrum und alle Spektralreaktionen des alkal. Methämoglobins. Schwefelammonium giebt reduziertes Hämoglobin, und dieses kann leicht in Oxyhämoglobin, Carboxyhämoglobin, Thiomethämoglobin etc. verwandelt werden. Setzt man umgekehrt zu der Lsg. der Eiweifssubstanz so viel von der Hämatinlsg., dafs jene noch schwach sauer bleibt, so zeigt die Fl. sofort die Rkk. des sauren Methämoglobins. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 243—44. 5/5.) Sachsse.

A. B. Griffiths, *δ-Achroglobin, ein respiratorisches Globulin im Blute der Mollusken.* An die drei früher von dem Vf. beschriebenen, mit α-, β- und γ-Achroglobin bezeichneten Substanzen (**92**. II. 835; **93**. I. 55) schliefst sich das *δ-Achroglobin* an, das in dem Blute einiger Arten von Doris gefunden wurde. Die der Analyse entsprechende Formel dieser Substanz ist $C_{659}H_{799}N_{165}SO_{188}$. Dieselbe besteht in zwei Formen als δ-Oxyachroglobin und als reduziertes δ-Achroglobin. 100 g des δ-Achroglobins absorbieren 125 ccm O bei 0° u. 760 mm. Wenn die Substanz in einer verd. Lsg. von Magnesiumsulfat gelöst ist, zeigt sie eine Drehung $[\alpha]_D = -54°$. δ-Achroglobin verbindet sich mit Methan, Acetylen und Äthylen. Die Verb. mit CH_4 ist gelblich, mit C_2H_2 grünlich, mit C_2H_4 bräunlich. Die Verbb. sind im Vakuum dissociierbar. (C. r. **116**. 1206—7. [23/5.*].) Sachsse.

Dioscoride Vitali, *Umwandlung der arsenigen Säure im Organismus.* Nach den Unterss. des Vfs. wird die arsenige Säure im tierischen Organismus zum gröfsten

Teil in Arsensäure umgewandelt, die dann hauptsächlich durch den Harn in Form von arsensauren Salzen ausgeschieden wird. Weder die arsenige Säure, noch die Arsensäure verbinden sich mit Eiweifssubstanzen zu l. oder unl. Albuminaten. Die Arsens. bildet im Organismus komplexe Verbb., die sich mit denselben Lösungsmitteln und nach denselben Methoden isolieren lassen, wie die normalen Lecithine, und die Arsensäure enthalten, wie die normalen Lecithine Phosphorsäure enthalten. Mit grofser Wahrscheinlichkeit ersetzt daher die Arsensäure in diesen Verbb. die Phosphorsäure. Auf diese Weise erklärt sich die Lokalisierung des Arseniks in gewissen Geweben (Gehirn, Leber). Auch das Auftreten des Arsens bei Vergiftungen hängt damit zusammen, sofern auch hier die entstandene Arsensäure gewissermafsen die Phosphorsäure in ihrer Verb. mit Kalk vertritt und sich in dem Knochengewebe anhäuft. (L'Orosi **16**. 73—87. März.) SACHSSE.

Ch. Féré, L. Herbert und **F. Peyrot**, *Anhäufung von Bromstrontium.* Nach fortgesetzter Behandlung mit Bromstrontium häuft sich dieses Salz in bedeutender Menge in Leber, Niere, Milz, Gehirn, Muskeln etc. an. Bromstrontium wird bekanntlich viel besser ertragen als Bromkalium. Es wird nach einmaliger Einnahme durch den Harn später (gewöhnlich nur am zweiten Tage), obwohl reichlicher und in relativ kürzerer Zeit ausgeschieden. (C. R. Soc. de Biologie 1892. 513; Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 67. 6/5.) SACHSSE.

A. Dissard, *Einfluſs der Umgebung auf die Atmung des Frosches.* Die normale Respiration des Frosches vermindert sich in dem Maſse, wie der Feuchtigkeitsgehalt der Luft steigt, Sie ist minimal in einem flüssigen Mittel. Die Ligatur der Lungenarterien, die Ligatur der Hautarterien vermindern in jedem Falle die ausgeschiedene CO_2. Diese Verminderung wird beträchtlich in dem flüssigen Mittel bei der Ligatur der Hautarterien und beträchtlich in der Luft bei der Ligatur der Lungenarterien. (C. r. **116**. 1153—54. [15/5.*].) SACHSSE.

G. Phillippon, *Einwirkung von komprimiertem Sauerstoff und komprimierter Luft auf Warmblüter.* Vf. beschreibt unvollständig und ohne irgend eine Schlufsfolgerung zu ziehen Verss., bei denen Enten teils der Einw. von auf 5—6 Atmosphären komprimiertem Sauerstoff, teils der Einw. von ebenso komprimierter Luft ausgesetzt waren. (C. r. **116**. 1154—55. [15/5.*].) SACHSSE.

Von Noorden und **Kayser**, *Die eiweifssparende Kraft des Fettes.* Nach den Unterss. von VOIT und BISCHOFF wird bei Hunden durch Zulage von Fett oder Kohlehydraten Eiweifs aus der Zers. zurückgedrängt und erspart. Dabei ergab sich, dafs zur Erzielung des gleichen Effekts, z. B. zur Erniedrigung des Eiweifsumsatzes von 7—9% gröfsere Gewichtmengen Fett als Kohlehydrat notwendig sind. Bei der Ernährung des kranken Menschen gilt es nun oft, den gefährdeten Eiweifsbestand durch zweckmäfsige diätetische Vorschriften hoch zu halten, wobei man gewöhnlich neben zweckmäfsiger Eiweifs- und Fettkost reichlich Kohlehydrate zum Eiweifsschutze darreichen kann. Anders liegen die Dinge bei den schweren Formen des Diabetes. Man hat in den letzten Jahren erkannt, dafs die N-Verluste des Diabetikers nicht (nach dem Vf. wenigstens nicht in allen Stadien) toxogenen Ursprungs sind, sondern wesentlich auf Unterernährung beruhen, die durch beschränkte Verwertung der Kohlehydrate im Organismus des Diabetikers zu stande kommt. Der Zuckerkranke ist in schweren Fällen daher zum Schutze seines Eiweifses im wesentlichen auf Eiweifs und Fett angewiesen. Um nun zu erfahren, in welchem Verhältnis der eiweifssparende Effekt der Kohlehydrate und des Fettes beim Menschen zu einander stehen, hat KAYSER folgenden Vers. an sich selbst angestellt. Er setzte sich zunächst mit gemischter, eiweifsreicher Kost in N-Gleichgewicht. Dann liefs er an drei Tagen die gesamte M. der Kohlehydrate aus und ersetzte sie durch die isodyname Menge Fett.

Der Körper verlor jetzt reichlich N, und zwar von Tag zu Tag mehr: 2—2,5 bis 5 g pro Tag. Als er dann zur kohlehydrathaltigen Nahrung der ersten Periode zurückkehrte, war die N-Bilanz für den Körper sofort wieder günstig.

Aus diesem Vers. geht hervor, daſs die Kohlehydrate auch beim Menschen den Fetten als Sparmittel weit überlegen sind. Bei längerer Fortführung der Eiweiſsfettfütterung mag allerdings eine gewisse Gewöhnung eintreten, so daſs der omnivore Mensch ebenso wie der Fleischfresser es lernt, seinen Eiweiſsvorrat ohne Kohlehydrate zu behaupten, doch macht es praktisch die gröſsten Schwierigkeiten, die Eiweiſsfettnahrung längere Zeit durchzuführen. Daher werden diejenigen, welche der strengen Fleischdiät abgeneigt sind, lieber von der Erfahrung Gebrauch machen, daſs der Diabetiker selbst in den schwersten Formen noch einen gewissen Teil Kohlehydrate zers. Allerdings hat man von groſsen Mengen abzusehen, weil sonst die Aufnahmefähigkeit für die beiden anderen, dem Kranken wichtigeren Hauptnahrungsmittel, Fett und Eiweiſs, leiden würde. Nach einigen vorläufigen Beobachtungen genügt es, daſs pro Tag etwa 80 g Kohlehydrate zers. werden, um einer sonst nur aus Fett und Fleisch bestehenden Nahrung die Fähigkeit zu verleihen, das Körpereiweiſs vortrefflich zu schützen. Um diese Menge von 80 g wirklich zu verbrennen, müssen freilich viel gröſsere Mengen aufgenommen werden, und es wird dabei viel Zucker ausgeschieden. Das schadet aber nichts, wenn dafür der Kranke den Vorteil hat, bei einer Kostordnung zu stehen, die auf die Dauer erträglich ist und die Eigenschaft hat, den Träger der Lebenskraft, das Körpereiweiſs, zu schützen. (Du Bois-Raymond's Arch. 1893. 371—73. 25/5. [17/2.*].) Sachsse.

von Noorden u. Krug, *Die Fleischmast des Menschen.* Wenn sich der tierische Körper bei zureichender Nahrung im N- und Caloriengleichgewicht befindet, u. man steigert jetzt erheblich die N-freien Energieträger, so zers. der Körper bekanntlich dem Nahrungsüberschuſs zu Liebe nicht mehr, oder, mit anderen Worten, Luxuskonsumption giebt es nicht. Vielmehr wird der Körper durch den Nahrungsüberschuſs substanzreicher. Unter diesen Umständen werden kleine Mengen von Eiweiſs gespart, der weitaus gröſsere Teil eines Calorienüberschusses kommt in jedem Falle der Fettmast zugute. Vf. hat berechnet, daſs mindestens 90% der überschüssigen potentiellen Energie in Form von Fett und Eiweiſs aufgespeichert wird, während höchstens 10% auf Eiweiſsansatz verwendet werden. Solange nun die gesparte Summe klein ist und der Eiweiſsansatz nur für einige Tage erwiesen ist, braucht man nicht anzunehmen, daſs Eiweiſs zum Gewebeaufbau verwendet werde. Man kann sich vielmehr vorstellen, daſs das ersparte Eiweiſs als Reservematerial in Blut und Lymphe kreist, oder dem Glykogen und Fett vergleichbar, als toter Einschluſs, als Masteiweiſs in lebenden Zellen weilt. Jedenfalls beweisen kurze Verss. niemals, daſs die Zellen sich vermehren. Anders, wenn in lang andauernden Mästungsverss. groſse Mengen N im Körper zurückbleiben, worüber bis jetzt ein brauchbarer Versuch am Menschen nicht vorliegt.

Vf. hat daher Krug veranlaſst, dieser Frage im Selbstversuch näher zu treten. Derselbe stand zunächst bei reichlicher, gemischter Nahrung, die ihm 44 Cal. pro Tag und Kilogramm zuführte, 6 Tage annähernd im N-Gleichgewichte. Dann vermehrte er 15 Tage lang durch Kohlehydrate und Fett die Nahrung so, daſs er 71 Cal. pro Tag und Körperkilo erhielt. Mit dieser Mastdiät setzte er pro Tag im Mittel 3,3 g an, und zwar war der Ansatz am Schluſs der Mastperiode noch ebenso reichlich, wie im Beginne. Im ganzen wurden 49,5 g N erspart; das entspricht 309 g Eiweiſs, bez. 1455 g Muskelfleisch. Da anzunehmen ist, daſs Krug schon vor der Mast eher zu viel als zu wenig Nahrung genoſs, so muſs die gesamte Mastzulage zum Ansatz gekommen sein. Vf. hat ausgerechnet, daſs Krug während der Mastperiode 1455 g Muskelfleich und 2606 g Fett ansetzte und 560 g W. verlor. Für Eiweiſsansatz

wurden 5%, für Fettansatz 95% der überschüssigen Calorien verwendet. Daſs wirklich Fleischmast erfolgte, scheint nach Maſsgabe der gewaltigen Eiweiſsanhäufung wahrscheinlich, doch hält Vf. die Annahme nicht für sicher erwiesen. Andererseits stellt der Vers. die Schwierigkeit der Fleischmast in helles Licht. Denn um 5% des Calorienüberschusses in Fleisch überzuführen, waren Nahrungsmengen nötig, die von einem nicht angestrengte Muskelarbeit leistenden Menschen nur vorübergehend und mit Überwindung zu genieſsen waren. Auf die Dauer ist Fleischmast jedenfalls unmöglich, wäre sie möglich, so könnte man einen Menschen durch übermäſsige Ernährung muskelstark machen, woran nicht zu denken ist. Auch die Erfahrungen der Landwirte gehen dahin, daſs Fleischmast durch Überernährung nur im beschränkten Maſse möglich und jedenfalls durchaus unrentabel ist. Wenn die Viehzüchter fleischreiche und muskelstarke Tiere haben wollen, verlassen sie sich mehr auf die Zuchtwahl als auf die Futtermischung. (Du Bois-Reymond's Arch. 1893. 373—75. 25/5. [17/2.].) Sachsse.

von Noorden und **Dapper**, *Eiweiſsumsatz bei Entfettungskuren.* Es ist bis jetzt noch nicht festgestellt, ob der Fettleibige bei Entziehungskuren Eiweiſs verliert oder nicht, ebenso wenig, wie man weiſs, welche der bekannten Entziehungskuren sich mit dem geringsten Maſse des Eiweiſsverlustes vereinigen läſst. Einige hierauf zielende Verss. hat Dapper an sich selbst angestellt. Im ersten Vers. nahm er 8 Tage lang pro Tag 108 g Eiweiſs, 68 g Kohlehydrat, 66 g Fett. Die Kost entsprach 13,5 Calorien pro Körperkilo. Dabei ging N verloren, etwa 1,5 g pro Tag. Um diesem Verlust zu begegnen, wurde die Eiweiſskost auf 125 g gesteigert, die Kohlehydrate auf 22—45 g vermindert. Der Calorienwert war etwas geringer, etwa 13—13,5 Cal. pro Körperkilo. Unter dieser Diät ging nicht nur kein Eiweiſs verloren, sondern pro Tag wurde noch 0,8 g N zurückbehalten. Das Körpergewicht war in der ganzen Zeit von 99,5 kg auf 93,5 kg zurückgegangen, d. h. am Tage waren 300 g verloren. Bei dem zweiten Vers. begann die Kur mit 156 g Eiweiſs, 75—80 g Fett, 30—40 g Kohlehydrat = 15,7 Cal. pro Körperkilo. Wie bei dem ersten Vers. verlor der Körper zunächst Eiweiſs, vom zweiten bis fünften Tage im Mittel 1,0 g N. Jetzt wurde für die nächsten 10 Tage das Eiweiſs auf etwa 180 g gesteigert, die übrige Nahrung blieb etwa dieselbe. Auf das Körperkilo entfielen etwa 17 Cal. Wiederum wie in der zweiten Hälfte des ersten Vers. ging kein Eiweiſs verloren, sondern es wurden kleine Mengen angesetzt, etwa 1,3 g N pro Tag. Das Körpergewicht war in 12 Tagen von 98,5 kg auf 96,6 kg gesunken, am Tage waren also 360 g verloren gegangen. Man steht also hier vor der bis jetzt unbekannten Thatsache, daſs ein fettleibiger Mensch, der seinen gewöhnlichen Beschäftigungen nachgeht, mit der kärglichen Nahrung von 13—15 Cal. pro Kilo und bei starken Fettverlusten seinen Eiweiſsbestand glänzend behauptet. Hieraus sieht man, daſs der Satz, mit starker Fettabgabe sei immer Eiweiſsabgabe verbunden, für den fettleibigen Menschen nicht gilt, daſs vielmehr der Voit'sche Lehrsatz, ein starkes Fettpolster sei ein mächtiger Eiweiſsschutz, in viel höherem Grade zu Recht besteht. (Du Bois-Raymond's Arch. 1893. 375—77. 25/5. [17/2.*].) Sachsse.

von Noorden u. **Vogel**, *Der Stoffwechsel bei Gichtkranken.* Es war bemerkenswert, daſs sich die beobachteten drei Gichtkranken sehr schwer ins N-Gleichgewicht bringen lieſsen, obwohl die Nahrung dazu geeignet war. Die N-Ausscheidung blieb oft mehrere Gramme hinter der Zufuhr zurück. Bei einem der Kranken erhob sie sich sodann an einzelnen Tagen zu übernormaler Höhe. N-Retention und Schwankungen der Ausfuhr kennzeichneten also den Stoffwechsel. Das sind die gleichen Verhältnisse, wie sie Vf. bei Nierenkranken beschrieben hat. Vf. muſs einstweilen dahingestellt sein lassen, ob die Erscheinung der Gicht als solcher zukommt, oder ob bei den drei Kranken eine Schrumpfniere die Gicht komplizierte. (Du Bois-Raymond's Arch. 1893. 377. 25/5. [17/2.*].) Sachsse.

N. Zuntz und **Vogelius**, *Neubildung von Kohlehydraten im hungernden Organismus.* Die Zerstörung fast aller im Körper vorrätiger Kohlehydrate wurde bei den zum Vers. benutzten Kaninchen durch Vergiftung mit Strychnin bewirkt. Nach Beendigung der Krämpfe wurde den Tieren eine schlafmachende Dosis Chloralhydrat oder Urethan subkutan eingespritzt, worauf dann die Tiere nach 48—72 Stunden getötet wurden. Die absolute Menge des in der Leber und den übrigen Organen der Tiere gefundenen Glykogens war nur gering. Wenn man aber bedenkt, daſs die Tiere hungerten, und daſs Hunger bis vor kurzem die allein gebräuchliche Methode war, ein Tier glykogenfrei zu machen, so sieht man leicht ein, daſs auch eine geringe Menge des unter diesen Umständen gebildeten Glykogens für die stete Neuerzeugung desselben aus Körperbestandteilen beweisend ist. Offenbar ist das geringe Maſs von Bewegung, das ein hungerndes Tier sich noch macht, genügend, um dem Verbrauch das Übergewicht über die gleichzeitige Produktion zu geben, und so zu bewirken, daſs der Körper allmählich fast glykogenfrei wird. Hebt man diese Bewegung durch Narkose auf, so gewinnt die Bildung das Übergewicht, und der Körper bereichert sich an Glykogen. Die Menge der im Hunger gebildeten Kohlehydrate erscheint noch bedeutender, wenn man auf die schlafenden Tiere gleichzeitig Phloridzin einwirken läſst. Hierbei findet massenhafte Ausscheidung von Kohlehydraten, teils in Form von Zucker, teils in Form von Urochloralsäure, statt, u. trotzdem findet man in Leber und Muskeln Glykogen. Bei diesen Tieren setzt sich also die Menge der im hungernden Organismus neugebildeten Kohlehydrate aus dem Zucker und der Urochloralsäure des Harns und dem im Körper abgelagerten Glykogen zusammen. (Du Bois-Reymond's Arch. 1893. 378—80. 25/5. [3/3.*].) Sachsse.

E. Bataillon und **E. Couvreur**, *Funktion des Glykogens bei der Seidenraupe während der Metamorphose.* Das Glykogen häuft sich bei der Seidenraupe am meisten in den letzten Tagen vor der Verpuppung an, wenn das Tier keine Nahrung mehr zu sich nimmt, es muſs sich also auf Kosten der eigenen Substanz des Tieres bilden. Bei der Puppe wird das Glykogen allmählich verbraucht, so daſs es am Ende des Puppenlebens beinahe vollständig geschwunden ist. Die Zuckerbildung verläuft nicht streng dem Glykogenschwund parallel. Der Zucker tritt in der letzten Periode des Raupenlebens das erste Mal auf am Ende des Spinnens, bevor das Glykogenmaximum erreicht ist. Glykogen und Zuckergehalt wachsen zuerst parallel, bald beginnt das Glykogen sich zu vermindern, während die Zuckermenge bis gegen Ende des Puppenlebens allmählich vermehrt wird. In einer Raupe wurde an Glykogen gefunden: 15 mg unmittelbar vor dem Spinnen, 22,5 mg tags vor der Verpuppung, 35 mg tags nach der Verpuppung. Sechs Stück enthielten folgende Mengen Zucker: 11 mg tags vor der Verpuppung, 18 mg in den ersten Tagen nach der Verpuppung, 31,5 mg 3—4 Tage vor dem Ausschlüpfen des Falters, 18,5 mg tags vor dem Ausschlüpfen, 10 mg in sechs Faltern. (C. r. Soc. de Biologie 1892. 669; Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 68. 6/5.) Sachsse.

A. Kossel, *Dulcin.* Vf. teilt einige Verss. über diesen jetzt im Handel vorkommenden Stoff mit, dessen wissenschaftlicher Name *p-Phenetolharnstoff*, $C_2H_5O—C_6H_4—NH—CO—NH_2$, ist (vgl. **92**. II. 1032). Das Prod. bildet farblose Krystalle, in k. W. wl., in h. W. ll., ca. 200mal so süſs wie Zucker. Die nächsten chemischen Verwandten des Dulcins sind nicht süſs, ersetzt man z. B. die Äthoxylgruppe durch eine Methoxylgruppe, so entsteht ein Homologes des Dulcins, das nur sehr geringe oder gar keine Süſskraft hat. Vf. hat einige Tierversuche mit dem Dulcin angestellt. Kaninchen sind im Verhältnis zum Körpergewicht widerstandsfähiger als Hunde, aber auch diese, 20 und 25 kg schwer, vertrugen 25 Tage lang eine tägliche Gabe von 2 g ohne wesentliche Störungen. Giebt man gröſsere Dosen, so treten oft schon bei einmaliger Gabe Zeichen von Übelbefinden auf, nach Zuführung von 4 g Dulcin er-

brechen die Tiere gewöhnlich, aber selbst nach einmaliger Eingabe von 10 g war der Hund (25 kg schwer) am nächsten Tage völlig munter. Gefährliche Symptome treten freilich ein, sobald man diese grofsen Dosen fortsetzt. Vf. verabreichte zwei Hunden zunächst 9 Tage hindurch täglich 2 g, vom 10. Tage an täglich 4 g. Von 4 g ab frafsen die Tiere überhaupt nicht mehr, fielen sehr ab, und es trat Gallenfarbstoff im Harn auf. Die Tiere erholten sich aber sehr schnell, als der Vers. in diesem Stadium abgebrochen wurde. Hierbei mufs man bedenken, dafs die Dose von 2 g Dulcin, die von Hunden eben noch vertragen wurde, einer Süfskraft von etwa 400 g Zucker entspricht. Es stellt dies eine abnorm hohe Gabe dar, und es dürfte wohl wenig Genufsmittel geben, die, in übertriebener Menge genossen, nicht zu krankhaften Erscheinungen führen.

Im Anschlufs hieran macht **Ewald** einige Mitteilungen über Verss. an Menschen. Das Dulcin wurde einzelnen Patienten bis zu 1,5 g pro Tag gegeben, ohne dafs unangenehme Nebenwirkungen auftraten. Ein an leichten dyspeptischen Erscheinungen leidender Kranke mit Morb. Addisonii vertrug 3 Wochen lang täglich 0,4 g Dulcin, also etwa 8 g im ganzen, ohne jede Nebenerscheinung, u. ohne dafs es dem Patienten unangenehm geworden wäre. Das Dulcin dürfte den Vorzug vor dem Saccharin haben, dafs es weniger „künstlich süfs" schmeckt. (Du Bois-Raymond's Arch. 1893. 389—91. 25/5. [7/4.*].) Sachsse.

Vitali, *Über die Absorption und die physiologische Wirkung von Dreifachschwefelarsen.* As_2S_3 gilt, falls es frei von As_2O_3 ist, im allgemeinen als ungiftig. Mit Rücksicht auf die leichte Oxydierbarkeit des As_2S_3 u. die mögliche Bildung von l. Sulfarseniaten prüfte Vf. die Richtigkeit dieses Lehrsatzes. Einem Hunde wurden während 25 Tagen insgesamt 3,25 g reines As_2S_3 verabreicht. Schon nachdem nur 0,01 g gereicht war, liefs sich As_2O_5 im Harn nachweisen, u. die Menge der letzteren wuchs stetig mit der Zunahme der Dosen. In den Fäces fanden sich geringe Mengen As_2O_3, unverändertes As_2S_3, aber kein Sulfarseniat. Der Hund zeigte nicht die geringsten Vergiftungserscheinungen, vielmehr stieg sein Gewicht von 12,2 auf 12,9 g. Aus alledem schliefst Vf.: 1. As_2S_3 wird in geringen Mengen vom Tierkörper absorbiert. — 2. Es wird gröfsenteils zu As_2O_5 oxydiert, das in den Harn übergeht. — 3. Das von As_2O_3 völlig freie As_2S_3 schadet dem Organismus nicht, sondern übt eine günstige Wirkung kleiner Dosen von As_2O_3 aus. (Boll. Chim. Farm. 1893; Pharm. Ztg. **38**. 339.) Hefelmann.

Medizinische Chemie.

Julius Beu, *Untersuchungen über die Giftigkeit der Exspirationsluft.* Durch Wiederholung der Verss. anderer Forscher über die Giftigkeit der Exspirationsluft (Brown-Séquard und d'Arsonval **88**. 288; Dastre u. Loye **88**. 719; Lehmann und Jessen **90**. II. 14; Merkel **92**. II. 656) ist Vf. zu dem Schlusse gelangt, dafs die akute Vergiftung durch die in solcher Luft enthaltenen organischen Stoffe unmöglich sei. Plötzliche Ohnmachtsanfälle in überfüllten Räumen sind wohl, abgesehen von anderen Momenten (hoher Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt, fehlender Luftbewegung und daraus resultierender Wärmestrahlung) auf Rechnung einer individuellen Widerstandslosigkeit gegen die in dieser Luft enthaltenen Ekelstoffe zu setzen. Inwieweit bei chronischem Aufenthalt in engen, schlecht ventilierten Wohnungen die angehäuften Toxine der Ausscheidungsprodukte schädigend auf den menschlichen Organismus wirken, ob und inwieweit die Exspirationsluft dabei beteiligt ist, läfst sich zur Zeit noch nicht entscheiden, da das Tierexperiment keine die Giftigkeit beweisenden Resultate lieferte. Die aus 1000 l Exspirationsluft ge-

wonnene organische Substanz hatte selbst auf kleinere Tiere keine toxische Wirkung. (Z. Hyg. **14**. 64—75. Hyg. Inst. Rostock.) PROSKAUER.

A. Bókai, *Arbeiten über das Formanilid.* JULIUS KOSSA fand, daſs das Formanilid zu den kräftigeren *Antipyreticis* gehört. Eine Dose von 0,5—1,0 g, subkutan oder per os gesunden Kaninchen eingegeben, setzte im Verlaufe von $^1/_2$ Stunde die Temperatur um 1—$1^1/_2{}^0$ herab, in der nächsten $^1/_2$ Stunde noch tiefer. Nach 1—2 Stunden wird die normale Höhe langsam und gleichmäſsig wieder erreicht. Die tödliche Dose stimmt mit der des Antifebrins überein. Formanilid wirkt lokal anästhesierend, wenn auch schwächer wie Cocaïn. Der Anästhesie geht eine schmerzhafte Empfindung voraus, die indes nicht so intensiv ist, daſs sie die praktische Anwendung verhinderte. — Nach FR. TAUSZK besitzt Formanilid eine ebenso groſse schmerzstillende Wirkung wie Antipyrin und Antifebrin, zumal bei Rückenmarkserkrankungen; weniger bei Rheumatismus, wo es Natriumsalicylat nicht erreicht. Maximaldose pro Tag 0,5 g. 0,10—0,50 g setzten bei Fieberfreien die Temperatur um 0—0,6° herab, während Antifebrin um 0,1—0,5° erniedrigt. Bei Fieberkranken sinkt die Temperatur auf 0,25 g Formanilid wenigstens um 0,4°, höchstens um 3,6°, durchschnittlich um 2,2°; die Dauer der Einw. beträgt durchschnittlich 6 Stunden. Beim Übergange des Fiebers in Apyrexie u. umgekehrt tritt weder wesentlicher Schweiſs, noch Schüttelfrost ein. Verdauung, Atmung, Nervensystem, Herzthätigkeit und Pulsthätigkeit werden nicht gestört, nur Cyanose tritt in einigen Fällen ein. Formanilid ist dem Antifebrin als Antineuralgicum mindestens gleichwertig, als Antipyreticum weit überlegen. — PREISACH erklärt das Formanilid als ein gutes lokales Analgeticum bei schmerzhaften Kehlkopfaffektionen, und MEISEL endlich wandte es mit Vorteil lokal bei Krankheiten des Mundes, des Harnapparates u. bei Abszessen an. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **31**. 289—92. Budapest. Pharmakol. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

A. B. Griffiths, *Ptomaïne im Harn bei Ekzem.* Die vom Vf. dargestellte Base ist weiſs, krystallinisch, l. in W., von schwach alkal. Rk. Sie bildet ein krystallisiertes Chloraurat und Chloroplatinat u. giebt mit Phosphorwolframsäure einen bräunlichen, mit Phosphormolybdänsäure einen gelblichen, mit Pikrinsäure einen gelben und mit Silbernitrat einen gelblichen Nd. Quecksilberchlorid fällt grünlich, auch NESSLER'sches Reagens giebt eine Fällung. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_{15}NO$ für das neue Ptomaïn. Dasselbe ist giftig. Eine Lsg. in sterilisiertem W. erzeugt bei subkutaner Injektion bei einem Kaninchen am Injektionspunkt katarrhalische Entzündung, starkes Fieber und führt endlich zum Tode. Vf. nennt das Ptomaïn *Ekzemin*. Dasselbe findet sich nicht im normalen Harne. (C. r. **116**. 1205—6. [23/5.*].) SACHSSE.

C. Chabrié, *Formel für die Giftigkeit einer Substanz* (vergl. nachst. Ref.). In zahlreichen Verss. hat der Vf. den Einfluſs verschiedener Umstände auf die durch bestimmte Substanzen hervorgerufene Giftwirkung untersucht, nämlich des Gewichtes der eingeführten Substanz, der Konzentration der Lsg., der für die Injektion aufgewandten Zeit, der Natur und des Geschlechtes des Tieres, der bis zum Eintritt des Todes verflossenen Zeit, der Natur des Lösungsmittels, der Natur des Giftes, der Methode der Einführung und der Körpertemperatur des Tieres. Vorausgesetzt ist, daſs das Tier gesund und von mittlerem Alter ist und gegen das zu untersuchende Gift keine Schutzimpfung erhalten hat. Sehr wesentlich ist der *Einfluſs der Konzentration*. Während 0,6 g Weinsäure in einer Lsg. von 1 : 6 ein Kaninchen in einer Minute töten, wird ein Tier von demselben Wurf durch 1,34 g Weinsäure in einer Lsg. von 1 : 30 nicht getötet. Ähnliche Ergebnisse hatten Versuche mit Conicin und mit Natriumselenit. Wählt man die Konzentrationen der einzelnen Gifte so, daſs das Tier nicht vor Ablauf von 10 Minuten stirbt, sondern etwa nach

40 Minuten, und verwendet man wss. Lsgg. von etwa 15°, die direkt in die Venen eines Kaninchens eingeführt werden, so wird die Giftigkeit x ausgedrückt durch die Formel:

$$x = \frac{P}{p\,1000\,T},$$

wo P das Gewicht des Tieres, p das der angewandten Substanz und T die bis zum Eintritt des Todes verfliefsende Zeit bedeutet. Dafs T umgekehrt proportional p ist, ging aus Verss. mit Weinsäure und Natriumselenit hervor. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 338—39. [5/6.*].) BODLÄNDER.

C. Chabrié, *Verschiedene Giftigkeit stereoisomerer Verbindungen.* Von den vier isomeren Weinsäuren ist die Linksweinsäure die giftigste, dann folgen die Rechtsweinsäure, die Traubensäure und die nicht spaltbare inaktive Weinsäure. Bezeichnet man mit x die zur Tötung eines Kilogrammes eines Tieres in einer Minute nötige Menge eines Giftes, so läfst sich, wenn p Gramm einer Substanz die Tötung eines Tieres von P Gramm Gewicht in T Minuten bewirken, x durch die Gleichung:

$$x = \frac{p\,.\,1000\,.\,f(T)}{P}$$

ausdrücken. Welche Funktion von T $f(T)$ ist, will der Vf. noch feststellen; angenähert kann $f(T) = T$ gesetzt werden, und dann ist x für Linksweinsäure 34,26, für Rechtsweinsäure 104,24, für Traubensäure 165,25 und für inaktive Weinsäure 196,27. (In dem vorliegenden Texte ist x beständig mit $1/x$, dem Ausdruck für die „Giftigkeit", verwechselt; sowohl in obiger Gleichung steht $1/x$, statt x, was, wie leicht ersichtlich, falsch ist, als auch in der Angabe der Wirksamkeit der einzelnen Säuren. Dafs die „Giftigkeit" der Linksweinsäure durch die kleinste Zahl ausgedrückt wird, widerspricht aber der allgemeinen Feststellung zu Beginn der Arbeit. D. Ref.) Da die Sporen von Penicillium in einer Lsg. von Traubensäure die Rechtsweinsäure zerstören u. nur die Linksweinsäure übrig lassen, wird durch das Wachstum von Penicillium die Lsg. giftiger, ohne dafs ein Gift hinzugekommen wäre. Werden statt in die Traubensäure in die inaktive Weinsäure Sporen von Penicillium gesäet, so wird die inaktive Weinsäure nicht verändert. Vielleicht läfst sich die Immunität mancher Individuen gegen pathogene Mikroben dadurch erklären, dafs das immune Individuum eine Substanz in dem der inaktiven Weinsäure entsprechenden stereoisomeren Zustande enthält, während in den nicht immunen Individuen dieselbe Substanz in einem der Traubensäure vergleichbaren Zustande vorhanden ist. Der Vf. will zur Prüfung dieser Hypothese pathologisches Blut und solches von geimpften und nicht geimpften Personen untersuchen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 290—91. [28/4.*].) BODLÄNDER.

Garnier und **Voirin**, *Über Alkaptonharn.* Das Alkapton, das sich in seinem Reduktionsvermögen und noch anderen Rkk. wie Zucker verhält, aber keine Wirkung auf das polarisierte Licht hat, wurde zuerst von BÖDECKER (1859) und nach diesem von anderen im Harn gefunden. WOLKOW und BAUMANN haben das Alkapton als die sich vom Hydrochinon ableitende Homogentisinsäure, $C_6H_3(OH)_2.CH_2COOH$, erkannt. Ammoniak, Na_2CO_3, Kalilauge veranlassen im Alkaptonharn bereits in der Kälte eine Braunfärbung, ammoniakalische Ag-Lsg., sowie alkal. Cu-Lsg. werden ebenfalls in der Kälte reduziert. MILLON's Reagens giebt erst Gelbfärbung, dann einen gelben, beim Erhitzen ziegelroten Nd. (charakteristisch für das Hydrochinon), Fe_2Cl_6-Lsg. Blaufärbung. Alkoh. Gärung zeigt der Alkaptonharn nicht; er behält sein Reduktionsvermögen gegen FEHLING'sche Lsg. auch nach der Einw. von Bierhefe bei. Eine Verwechslung der Alkaptonurie mit dem Diabetes ist also ausgeschlossen. (Dtsch. Med. Ztg. 1893. 88; Pharm. Centr.-H. **34**. 210. 13/4.) PROSK.

LIBRARY OF THE

L. Lipman-Wulf, *Über Eiweifszerseizung bei Chlorose.* Die Vers. wurden an drei chlorotischen Mädchen von 17, 17 und 20 Jahren ausgeführt. Die erste befand sich mit einer Nahrung von 13 g N und 38 Cal. per Kilogramm Wärmewert im Stickstoffgleichgewichte, die zweite mit 12,8 g N und 37 Cal. Wärmewert der Nahrung setzte sogar etwas Eiweifs an, u. die dritte verhielt sich bei 13 g N-Zufuhr u. 37,6 Cal. ebenso. Ein Abfall erfolgte beim Nahen der Menses, um welche Zeit von NOORDEN (1 Tag vor den Menses, hier 2 Tage vorher) ein auffälliges Absinken der N-Ausscheidung mehrfach beobachtet hatte, aber auch während der Menstruation blieb hier immer noch Eiweifsansatz bestehen. Die Resorption war normal. Bei Chlorose besteht somit, wenn eine genügend reichliche Menge an eiweifssparenden Stoffen gereicht wird, ein Eiweifsumsatz, wie bei gesunden Personen. Wenn bei gewissen chronischen Anaemien ein erhöhter Eiweifszerfall beobachtet wurde, so müssen besondere, in der Krankheit begründete Schädlichkeiten zur Erklärung herangezogen werden oder Eingriffe, wie die akute Blutentziehung, welche ein Abschmelzen von Eiweifs vom Körper hervorrufen. (Diss. Berlin 1892; Centr.-Bl. für Physiol. 7. 57—58. 22/4.) PROSKAUER.

Helbig, *Diabetes.* Aus der mehr den Mediziner interessierenden Abhandlung heben wir nur einiges die Therapie betreffendes hervor. Die Zahl der vorgeschlagenen Heilmittel ist sehr grofs. Bewährt haben sich von neueren Mitteln Salol u. anscheinend Sozojodol. Unter den Süfsstoffen sind dem Diabetiker ohne Zweifel schädlich: Trauben-, Rohr- und Milchzucker. Lävulose wird im Harn nicht abgeschieden und scheint auch von Schwerkranken assimiliert zu werden. Das Saccharin wird von den Kranken auf die Dauer seines unerträglich werdenden Geschmackes wegen nicht gern genommen. Als Stärkeersatz wird Inulin verwandt. Als Ersatz des Brotes werden Aleuronatbrot u. *Conglutinpräparate* empfohlen, sogar solche, die nach HEFELMANN 64% Kohlehydrate enthalten, worüber Vf. seine Verwunderung ausdrückt. (Pharm. Centr.-H. **34**. 265—71.) MUHLERT.

Ebstein, *Herstellung von Diabetikerbrot.* Vf. giebt für Laien und Bäcker Vorschriften zur leichten Herstellung der von ihm empfohlenen *Aleuronatbrote* aus Cerealienmehl und Aleuronat von JOH. HUNDHAUSEN. Aleuronat enthält 80% Eiweifs in der Trockensubstanz, und es soll das Eiweifs denselben Nährwert besitzen wie das Eiweifs in Fleisch, Eiern, Milch etc., also in tierischen Nahrungsmitteln. Als Zusatz zu Suppen Milch, Kakao etc. wird sogen. gestäubtes Aleuronat verwendet, zum Backen des Brotes jedoch gröberes Aleuronatmehl, bei dem man sich das von JOH. HUNDHAUSEN empfohlene leichte Abrösten in einer mit Fett bestrichenen Pfanne ersparen kann. — Rezeptformeln: 1. Vorschrift zu Weizenbrot mit 27,5% Eiweifs. Hierzu sind erforderlich: 600 g Weizenmehl, 150 g Aleuronat, 20 g Hefe, ½ l Milch, 5,5 g NaCl, ca. 1 g Zucker. Ein fettreicheres, wohlschmeckendes und haltbares Brot kann durch Zusatz von ca. 50 g geschm. Butter auf 500 g Teig, die gleichzeitig mit der Milch und dem NaCl dem Teige zugesetzt wird, erhalten werden. — 2. Vorschrift zu Roggenbrot mit 27,5% Eiweifs. Man verwendet: 1200 g Roggenmehl, 300 g Aleuronat, 30 g Sauerteig, 12 g NaCl, 1,5 l laues W., eventuell etwas Kümmel. Auch weniger Aleuronat haltige Roggen- und Weizenbrote lassen sich leicht herstellen. — 3. Vorschrift zu Roggenbrot mit 50% Eiweifs. Während die vorerwähnten Brote nicht nur für Gesunde, sondern auch für Kranke, so für viele Diabetiker, Fettleibige, Gichtkranke etc. bestimmt sind, ist das nachstehende Brot für gewisse Kategorien von Zuckerkranken berechnet. Man verwendet: 250 g Aleuronat, 250 g Weizenmehl, 350 g Milch, 40 g stärkefreier, tadelloser Hefe, 4 g NaCl, 2 Hühnereiweifse, 1 g Zucker. — 4. Weitere Vorschrift zu Weizenbrot mit 50% Eiweifs (unter Verwendung von Backpulver). 200 g Weizenmehl, 200 g Aleuronat, 125 g bester Butter, ein knapper Theelöffel Salz, 20 g Backpulver.

Das Mehl und das Aleuronat werden in einer auf 30° erwärmten Schüssel gut durch einander gemengt, die geschm. Butter und die lauwarm gemachte Milch werden an die Mehlaleuronatmischung allmählich angerührt, ebenso das Salz. Zuletzt erst wird das Backpulver (1 Tl. $NaHCO_3$ und 2 Tle. Weinstein) beigemischt, das ganze tüchtig umgerührt und der so hergerichtete Teig in eine mit Butter ausgestrichene Form gelegt und bei guter Ofenhitze gebacken. (Bezugsquelle für Aleuronat: R. HUNDHAUSEN, Hamm in Westfalen.) (Dtsch. Med. Ztg. 1893. Nr. 18; Pharm. Ztg. **38**. 290—91.) HEFELMANN.

Helbig, *Über Diabetikerbrote.* Vf. hält die Zus. der FROMM'schen Conglutinbackwerke nicht für eine günstige, glaubt dagegen, dafs das neue FROMM'sche Diabetikergebäck mehr Beachtung verdient. (Pharm. Centr.-H. **34**. 283.) MUHLERT.

Hefelmann, *Über Diabetikerbrote.* Vf. berichtigt die Bemerkung HELBIG's (vgl. vorst. Ref.) betreffend die Zus. von Conglutinbroten. Die Brote enthalten weniger W. als gew. Brot, weshalb scheinbar ihr Gehalt an Kohlehydraten im Verhältnis zu den übrigen Bestandteilen ein höherer ist. Auf Trockensubstanz berechnet, beträgt der Gehalt an Kohlehydraten: in Conglutinbrot 71,71%; in Conglutinschnitten 67,74%; in Roggenbrot 85,31%; in Weizenbrot 85,84—87,86%; in Kommisbrot 73,25%. Aufserdem enthalten die Conglutinbrote ca. $^1/_3$ mehr Eiweifs und ca. 10mal soviel Fett als die gew. Brote. Ein neues Präparat, FROMM's Gebäck für Diabetiker, enthält ca. 20% Eiweifs, 40% Fett, 23% Kohlehydrate u. 10% W. (Pharm. Centr.-H. **34**. 283. Dresden.) MUHLERT.

E. Merck, *Über subkutane Injektionen mit organischen Flüssigkeiten nach der Methode von Brown-Séquard und d'Arsonval (Succus e testibus paratus).* Es werden in dem Prospekte die Erfolge der Behandlung gewisser Schwächezustände u. Krankheiten, wie Irrsinn, Anämie, Tabes dorsalis, Malariacachexie, Carcinoma, Cholera, Diabetes mellitus, Incontinentia urinae, Lepra, Lungentuberkulose und Altersschwäche, mit dem Testikularsaft der Stiere im rosigsten Lichte geschildert. Da derselbe auch auf Bakterien einwirkt, so will man damit eine erfolgreiche Bekämpfung von Infektionskrankheiten vornehmen können.

Die Darst. der organischen Extrakte geschieht im Lab. EGASSE-BONYÉ unter allen Kautelen der Asepsis und Sterilisation. Es gelangen zwei Sorten von Hodenextrakt, deren Alleinverkauf der Vf. übernommen hat, in den Handel, welche sich durch verschiedene Wirksamkeit unter einander unterscheiden. (Sep. v. Vf. Darmstadt.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Rosenboom, *Über die Verwendung eisenhaltigen Grundwassers zur Wasserversorgung.* Die Betriebskosten einer Anlage zur Entfernung des Eisens aus dem Grundwasser (PROSKAUER **90**. II. 825; PIEFKE **91**. I. 591) sind immer noch bedeutende, weshalb Vf. diese Einrichtungen in billigerer Weise herzustellen suchte. Zu diesem Zwecke liefs man eisenhaltiges Grundwasser zuerst durch einen Koksturm rieseln, und statt der darauffolgenden Sandfilter verwandte man zur Filtration des gelüfteten W. zwei sog. Wormser Plattenpaare (nach dem System PETERS-FISCHER hergestellt). Bei einer Filtrationsgeschwindigkeit von 250 mm war der Eisengehalt des W. von 2—3 mg FeO auf 0,18 mg herabgegangen, und das W. blieb beim mehrstündigem Stehen klar. Plötzliche Änderungen der Durchgangsgeschwindigkeiten, sowie Unterbrechungen des Betriebes waren ohne Einfluſs auf das Filtrat. Vf. empfiehlt daher die Wormser Filterelemente für die Grundwasserenteisenung. (J. f. Gasbel. **36**. 241—44. Kiel.) PROSKAUER.

A. Stutzer, *Versuche über die Einwirkung sehr stark verdünnter Schwefelsäure auf Wasserleitungsröhren zur Vernichtung der Cholerabakterien.* 2‰ Schwefelsäure genügen, um in Leitungsröhren etwa vorhandene Cholerabakterien in kürzester Zeit zu töten. Alte Eisenröhren oder neue doppelt asphaltierte werden nur unwesentlich, und Bleirohre überhaupt nicht durch diese Konzentration angegriffen. Eine mechanische Loslösung der in den eisernen Röhren vorhandenen Inkrustationen von Fe_2O_3, $CaCO_3$ u. dgl. wird in erheblichem Maße durch 2‰ H_2SO_4-Lsg. herbeigeführt, und werden auch Algen oder andere vegetabilische und animalische Lebewesen dadurch getötet, falls solche Organismen vorhanden sind. Nimmt man 60grädige H_2SO_4 zum Preise von 6,5 Mark pro 100 kg, so könnten 40000 l W. desinfiziert werden oder bei einem Kubikinhalt von 4 l für jeden laufenden Meter der Leitungsröhren 10000 m der Leitung. (Z. Hyg. **14**. 116—41. Bonn.) PROSKAUER.

C. Flügge, *Die Verbreitungsweise und Verhütung der Cholera auf Grund der neueren epidemiologischen Erfahrungen und experimentellen Forschungen, kritisch erörtert.* Diese ausführliche kritische Studie des Vfs. behandelt nach einer kurzen Einleitung, welche die bisherigen Ansichten über die Kontagiosität der Cholera und die Maßnahmen gegen das Überhandnehmen derselben erörtert: 1. die lokalistische Lehre PETTENKOFER's 2. die Frage, welche zweifellose Thatsachen durch die epidemiologische Beobachtung bezüglich der Verbreitungsweise der Cholera ermittelt sind. Hierbei widerlegt er Punkt für Punkt die PETTENKOFER'schen Ansichten über die Cholerafrage. In dem dritten Kapitel wird die Frage besprochen, ob die Bodenhypothese auch heute noch eine Erklärung für die Rätsel der Choleraverbreitung liefere. Die klaren und einfachen Erörterungen des Vfs. führen diesen zu dem Schlußsatze, daß die PETTENKOFER'sche Hypothese eine zu gekünstelte sei, und daß kein Anlaß vorliege, sie weiter zu verfolgen und auszubauen, sondern „wir müssen sie dann verlassen, weil sie nicht aufklärt, sondern verdunkelt". Das vierte Kapitel handelt vom KOCH'schen Kommabacillus und von den für die Verbreitungsweise der Cholera wichtigen Eigenschaften desselben. Die Konstanz des Vorkommens dieser Vibrionen bei Cholerakranken, die Ausschließlichkeit des Vorkommens, seine Lebensgewohnheiten geben uns für die Infektionsquellen u. Infektionswege einfache Erklärungen. Diese bringt Vf. im fünften Kapitel vor: Lassen sich die Rätsel der Choleraverbreitung aus den Eigenschaften des Kommabacillus erklären?

Schließlich werden die Maßregeln zur Verhütung der Cholera im Kapitel 6 erläutert. Wer sich über die Cholerafrage, wie sie früher betrachtet wurde u. jetzt betrachtet werden muß, informieren will, dem sei dieser klassische Aufsatz des Vfs. aufs angelegentlichste zum Studium empfohlen. (Z. Hyg. **14**. 122—201. Breslau.) PROSKAUER.

A. A. Roechling, *Die Reinigung der Spüljauche durch Elektrizität.* Durch die WEBSTER'schen Verss. (**91**. I. 336) veranlaßt, hat Vf. selbst die Wirkungen des elektrischen Stromes auf Abwässer studiert. Eine kleine vertikale COMPOUND-Dampfmaschine mit 600 Umdrehungen und unter einem Dampfdruck von 6—8 Atmosph. arbeitend, war direkt an ein Dynamo gekuppelt, welcher Leistungsfähigkeit von 50 Amp. u. 50 Volt. besaß. Der elektrische Strom wurde vom Dynamo aus durch kupferne Streifen, auf kleinen Gerüsten ruhend, nach den Enden eines gemauerten Kanals geleitet und hier mit den gußeisernen Platten, die als Elektroden wirkten, verbunden. In diesem „elektrolytischen Kanal" fand die Behandlung der Spüljauche statt. Diese floß durch den elektrolytischen Kanal in verschiedene Klärbecken und von hier aus entweder durch Filter oder direkt in den Fluß. Bei den Salforder Verss. (**91**. I. 336) stellte es sich heraus, daß ein Stehen der Abwässer in den Klärbecken keine Vorteile mit sich bringt, sondern daß ein beständiges Fließen bessere Reinigungsresultate erzielt.

Ungereinigte Spüljauche, die in 100 000 Tln. in gel. Form enthielt: NH_3 1,46, organ. gebundene NH_3 0,66, Glühverlust 30,86, Glührückstand 110,27, Oxydierbarkeit 5,31, als Sauerstoff ausgedrückt, und in den suspendierten Stoffen 36,83 Glühverlust u. 14,37 Glührückstand, hatte vor der Filtration, a, u. nach derselben, b, folgende Zus:

			Gelöste Stoffe		Suspendierte Stoffe	
NH_3	Organ. gebund. NH_3	Oxydierbarkeit als Sauerstoff	Glührückstand	Glühverlust	Glührückstand	Glühverlust
a. 1,48	0,36	2,34	93,51	19,95	4,40	7,74
b. 1,04	0,26	1,40	104,4	16,00	0,80	0,7

Über den Keimgehalt der Spüljauche vor und nach der Reinigung sind in Salford Verss. nicht angestellt worden. Genaue Angaben über die Kosten des Verf. sind nicht vorhanden; der Aufsatz enthält nur Mitteilungen, wie diese im speziellen Fall zu berechnen sind. (Gesundh.-Ing. 1892. 177; Hyg. Rundsch. 3. 226.) Prosk.

H. C. J. Dunker, *Die physikalische Prüfung der Desinfektion mit Wasserdampf.* Vf. hat einen Apparat konstruiert, um das Eindringen des Wasserdampfes in das Innere der zu sterilisierenden Objekte zu kontrollieren, mit Hilfe besonders präparierter Darmsaiten. Die mit seitlichen Durchbohrungen versehene Metallröhre *a* (Fig. 7) ist oben durch einen Metallstöpsel *b*, unten durch einen Hartgummistöpsel *m* geschlossen. *c* ist ein Metallstift, *e* eine Darmsaite, welche unten mit dem Metallcylinder *g* verbunden ist. An diesen ist noch ein dünner Metallring *h* und ein Stift *i* angelötet, welche beide die innere Wandung der Röhre *a* nicht berühren, letzterer aber wohl bei entsprechender Drehung die Metallleiste *o*. Über die Darmsaite wird noch, bevor sie beiderseits befestigt wird, ein leicht geschlitztes Metallröhrchen *n* geschoben. Am unteren Ende des Cylinders *g* befindet sich ein langer Stift *k*, welcher in der in den Hartgummistopfen *m* eingelassenen Metallröhre *ll'* leicht beweglich ist. Es werden nun *c* und *l'* mit einer elektrischen Batterie und einem Läutewerk verbunden und der Apparat in den zu desinfizierenden Gegenstand eingeführt. Wenn der Dampf beginnt, in den Apparat einzudringen, lösen sich die Windungen der Darmsaite, wodurch der Stift *i* von Zeit zu Zeit die Leiste *o* berührt, Stromschluſs und Läuten verursacht. Später verkürzt sich die Darmsaite so, daſs *i* u. *o* sich nicht mehr berühren können, u. schlieſslich so weit, daſs *e* an *b* fest angedrückt wird, wodurch nun ein ununterbrochenes Läuten hervorgebracht wird.

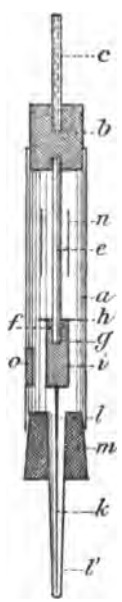


Fig. 7.

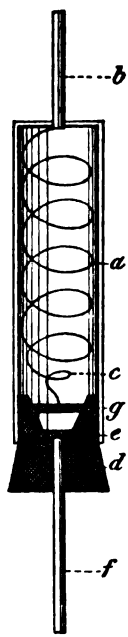


Fig. 8.

Einen neuen Wärmemesser Vfs. stellt Fig. 8 dar. *a* ist eine mit Stift *b* und an diesem befindlicher Drahtspirale *c* versehene Metallhülse. Unten ist dieselbe durch den an der inneren Seite konisch ausgebohrten Hartgummikork *d* geschlossen.

Durch denselben geht der Metallstift *f*, oben mit einer Platte *e* verbunden. Vor dem Gebrauch wird darüber noch eine aus einer Legierung von bestimmtem F. bestehende Platte *g* gelegt und nun der Stopfen *d* so weit in die Hülse *a* hineingeschoben, daſs die Spirale fest auf die Platte *g* drückt. *b* und *f* werden dann mit Batterie und Läutewerk verbunden. Bei der Temperatur, wo die Legierung schmilzt, wird sie von dem Draht *c* durchbohrt, der nun *e* berührt und das Läutewerk in Bewegung setzt. — Es ist darauf Rücksicht zu nehmen, daſs der F. einer Legierung sich beim Umschmelzen häufig ändert, wodurch Fehler von mehreren Graden entstehen können.

Zahlreiche Verss. des Vfs. ergaben, daſs solche Desinfektionsapparate, bei welchen der Dampf von oben eintritt, und ruhender gespannter Dampf am raschesten und und sichersten wirken. Ein Hindernis für die Desinfektion ist die auf allen Gegenständen ruhende Schicht verdichteter Luft. Dieselbe läſst sich am besten durch einen vollständig gesättigten u. luftfreien Dampf entfernen. (Dtsch. Med. Ztg. 1892 Nr. 85; Pharm. Centr.-H. **34**. 274—76.) MUHLERT.

Karl Micko, *Über das Aprikosen-, Kirschen-, Pflaumen- und Pfirsichkernöl, sowie deren mögliche Verwendung zur Fälschung des Mandelöles.* Genannte Öle sind bei Zimmerwärme flüssig, von lichtgelber Farbe u. von angenehmem, mildem, mandelartigem Geschmack. Aprikosen- u. Pfirsichkernöl werden vielfach zur Verfälschung des Mandelöles verwendet. Über den Ölgehalt der Samen giebt Vf. nachstehende Zahlen (Prozente):

	W.	Öl	Öl in der Trockensubstanz.
Aprikosensamen	6,48	39,0	41,70
Kirschensamen	4,75	35,82	37,61
Pflaumensamen	4,99	42,25	44,47
Pfirsichsamen	6,33	44,85	47,88.

Beim Vermischen mit HNO_3 (D. 1,4) wird Aprikosenkernöl orange, Kirschkernöl dunkelrot, Pflaumenkernöl orange, Pfirsichkernöl gelbbraun, später schmutzig-orange gefärbt. BIEBER's Reagens (gleiche Teile konz. H_2SO_4, rohe HNO_3 und W.) färbt Aprikosenkernöl sofort Pfirsichrot, Kirschkernöl braun, bald dunkel schwarzbraun, Pflaumenkernöl rosa, Pfirsichkernöl erst nach einer Stunde hellbraun. Die Öle geben folgende charakteristischen Zahlen:

		Aprikosenkernöl.	Kirschenkernöl.	Pflaumenkernöl.	Pfirsichkernöl.
D.	des Öles	0,92108	0,92850	0,91949	0,92147
Säurezahl	des Öles	0,64	1,11	0,55	0,52
Verseifungszahl	des Öles	193,11	193,36	191,55	191,11
Jodzahl	des Öles	108,07	114,30	100,20	99,71
Verseifungszahl	der unl. Fettsäuren	194,04	189,04	200,87	200,87
Jodzahl	der unl. Fettsäuren	102,64	104,33	104,21	101,93
F.	der unl. Fettsäuren	13,4—18°	16—20°	12,4—18,1°	10—18,9°
Mittel. Mol.-Gew.	der unl. Fettsäuren	288,6	296,23	279,34	278,78

(Z. Österr. Apoth.-V. 1893. Nr. 8; Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 168—69.) HEFELM.

J. Maumené, *Phosphoralbuminate.* Durch Ausfällen einer Eiweiſslsg. mit einer frisch hergestellten Lsg. von Phosphorsäureanhydrid in W., Filtration u. Behandlung des Nd. auf dem Filter mit Alkalicarbonaten oder Dicarbonaten erhält man l. unkrystallisierbare „Verbindungen", die der Vf. als Phosphoalbuminate bezeichnet, u. die er für die Ernährung von Menschen u. Tieren benutzen will. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 293. [28/4.*].) BODLÄNDER.

Eb. Gieseler, *Über die Berechnung der Wirkung von Milchzentrifugen aus deren Abmessungen.* Für eine Milchzentrifuge ohne Einlagen (Alpha-Einrichtung) berechnet sich der *Fettgehalt der Magermilch* $f = \frac{1}{t + 4{,}5} \cdot \frac{14\,307}{d^2 h} \cdot \frac{m}{u^2}$, worin h = Höhe des rotierenden Milchringes in *M*, d = Durchmesser des Kreises, in dem die Magermilch zum Abflusse kommt, in *M*, u = Anzahl der Trommelumdrehungen in der Minute, m = die Menge der in 1 Stde. abfließenden Magermilch in Kilogrammen, t = Ausrahmungstemperatur, Grade C., f = Fettgehalt, Gew.-%. Für die Berechnung der Zentrifugen mit Alpha-Einrichtung sei n = Anzahl der Zwischenräume, welche die Vollmilch zwischen den eingesetzten Blechtellern passieren muß, v = das Verhältnis des freien Querschnitts zwischen den Tellern zu demjenigen, der durch die Vorsprünge eingenommen wird, die die Teller auseinander halten, d = das Mittel aus dem äußeren und dem inneren Durchmesser eines Tellers in *M*, h = die Höhe eines Tellers in *M*, o = kg der in 1 Stunde zufließenden Vollmilch, u = Anzahl der Trommelumdrehungen in 1 Minute, t = Temperatur der Milch, f = Fettgehalt der Magermilch, dann berechnet sich f, wenn der Fettgehalt der Vollmilch zwischen 3,1—3,4 liegt, und etwa 15,5—16% derselben als Rahm abfließen, nach der Gleichung:

$$f = \frac{1}{t + 5{,}3} \cdot \frac{9326}{n v h d^2} \cdot \frac{o}{u^2}.$$

Die in Tabellen aufgeführten Berechnungen von f nach obigen Gleichungen stimmen ziemlich gut mit den beobachteten Resultaten überein. (Milch-Ztg. **22**. 303—4. 13/5. [30/3.] Bonn. Landw. Akad. Poppelsdorf.) PROSKAUER.

Wittmack, *Pflanzen im Dienste der Milchwirtschaft.* Das landwirtschaftliche Museum in Berlin besitzt eine Sammlung von Pflanzen, welche im Dienste der Milchwirtschaft stehen. Die einen wirken auf die Beschaffenheit der Milch selbst, andere verbessern die erhaltenen Milchprodukte, wieder andere ersetzen die Milch.

Um die Milch dick zu legen, bedient man sich des Saftes eines Farnkrautes aus den La Plata-Staaten: Lepidosperma Quebracho, des gewöhnlichen Melonenbaumes, Carica Papaya, dessen grüne Früchte und Blattstiele einen Milchsaft liefern, welcher als Lab dient. Die Köpfe der Felddistel, Cirsium arvense L., u. die Wegdistel, Cynarea cardunculus, werden in Spanien u. in Italien angewendet. Die alten Völker brauchten zu gleichem Zwecke den frischen Saft der Feige, Ficus carica L. Zu diesen vegetabilischen Laben sind hinzuzufügen: Oxalis acetosella L., schwarzer Pfeffer, Wallnüsse, Quercus infectorea L. und Sauerampfer, Rumex acetosa. Um die Gerinnung der Milch zu verhüten, dienen Meerrettig, Cochlearia L. — Fetthenne, Pinguicula vulgaris L., werden in Schweden benutzt, um eine schleimige Milch zu präparieren, welche sich Monate lang hält; Heilkraut, Sanicula europaea, soll dieselben Eigenschaften besitzen.

Um Butter und Käse zu färben, werden verwendet der Rocou (Orleans), Bixa orellana L, welcher eine flüssige Butterfarbe giebt, die Ringelblume, Calendula offic. L, der Saflor, Carthamus tinctoria L., die Möhre, Daucus carota L., die Gelbwurzel, Curcuma longa L., Safran, Crocus sativa, das ostindische Gelbholz, Morus tinctoria L. Um Käse zu parfümieren: der blaue Steinklee, Melilotus caerulea, für den grünen Käse, Pencillium glaucum für der Roquefortkäse. Um das Ranzigwerden der Butter zu verhindern, wenden die Abyssinier eine Art Sauerampfer, Rumex Abyssinicus, an. Dann werden eine Reihe von Pflanzen angeführt, welche der Milch eine eigentümliche Farbe u. einen eigenartigen Geschmack verleihen. Um die Milch zu ersetzen, dient in den Cordilleren der Saft des Milchbaumes, Galactodendron utile. (Molk.-Ztg. 1892. Nr. 48; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **7**. 402—3. 22/5.) PROSKAUER.

M. W. Cook und **J. L. Hills**, *Abnorme Milch.* Das Kolostrum einer Kuh, die an Milchfieber litt, die Milch einer Jerseykuh kurz vor und nach dem Kalben und die Milch einer ins Herdbuch eingetragenen Jerseykuh enthielten ungewöhnlich hohe Prozente an Trockensubstanz u. an fettfreiem Trockenrückstand. Eine Jerseykuh, die bis zum Kalben gemolken wurde, gab nach dem Kalben kein Kolostrum, sondern gewöhnl. Milch; bei dem darauffolgenden Melken war die Milch etwas mehr kolostrumähnlich, als die erste Fraktion. Die ins Herdbuch eingetragene Jerseykuh gab beim letzten Melken vor dem Trockenstehen eine Milch mit 28,43% Trockensubstanz, 14,67% Fett, 9,98% Caseïn u. Albumin, 1,44% Asche, 2,33% Milchzucker. (Jahresb. Vers.-Stat. in Vermont, Nordamerika; Milch-Ztg. **22**. 206.) PROSKAUER.

Johannes Nisius, *Über die durch die Giltigkeit der Fleischmann'schen Formel bedingte Beziehung zwischen dem spezifischen Gewichte und dem prozentischen Fettgehalte der Trockensubstanz der Milch.* Die von FLEISCHMANN in seinen Formeln angeführten Gröſsen m = D. der Trockensubstanz der Milch und p = Fettgehalt in der Trockensubstanz stehen zwar in keinem Zusammenhang, können aber dennoch in die allerengste Beziehung zu einander gebracht werden, derart, daſs zu jedem Wert von m ein und nur ein einziger Wert von p und umgekehrt gehört. Dies findet nur im Bereich der FLEISCHMANN'schen Formel statt. Durch Substituierung erhält man schlieſslich die Gleichung: $m = \frac{2665}{1665 + 12p}$. Diese Formel gestattet, zu jedem Werte von m den zugehörigen Wert von p und umgekehrt zu finden. Vf. hat, um die Berechnungen zu vermeiden, Tabellen für die Umrechnungen von p in m und m in p mitgeteilt. Alle kritischen Schlüsse über eine Milchprobe, die man sonst aus der Betrachtung der Werte von m gewonnen hat, lassen sich nunmehr in entsprechender Weise auch an den zugehörigen Wert p knüpfen. Es empfiehlt sich, durchaus nur p zu berechnen. Die Berechnung von p ist an sich schon etwas einfacher, als die von m; $p = 100\frac{f}{t}$, und $m = \frac{t}{t - \frac{d}{s}}$, worin $d = 100s - 100$ ist (t = Trockensubstanz, f = % Fett, d = D^{15}. nach FLEISCHMANN). Ferner besitzt der Wert p, in drei Ziffern angegeben, schon eine etwas gröſsere Schärfe, als der entsprechende Wert von m in 4 Ziffern angegeben. (Milch-Ztg **22**. 272—74. Königsberg i. Pr.) PROSKAUER.

Vieth, *Der Fettgehalt der Milch mecklenburgischer Herden.* Vf. berichtet über die Zus. der Milch der Radener Herde, deren Unters. 8 Jahre lang fortgesetzt wurde (bis zur Auflösung des Meierei-Institutes Raden). Die Unterss. wurden von der Rostocker Meierei-Ges. fortgeführt. Für die Milch einzelner Güter ergab sich von 1887/88 ein Fettgehalt von 3,2—8,4% Monatsmittel, 3,3% Jahresmittel, 1888/89 3,1—3,7%, bezw. 3,43%, 1889/90 3,3—3,8%, bezw. 3,52%, 1890/91 3,3—3,6%, bezw. 3,46%. Im allgemeinen ergiebt sich eine entschiedene Steigerung des Fettgehaltes während der letzten 3 Jahre. Im Laufe des Jahres zeigt der Fettgehalt, in Monatsmitteln ausgedrückt, nachstehende Schwankungen: Juli 3,34%, August 3,42%, September 3,46%, Oktober 3,51%, November 3,59%, Dezember 3,49%, Januar 3,40%, Februar 3,40%, März 3,39%, April 3,36%, Mai 3,37%, Juni 3,27%. Der beginnende Weidegang wirkt, wie die FLEISCHMANN'schen Untersuchungen zeigen, auf Menge u. Fettgehalt der Milch günstig ein. Der höchste Fettgehalt ist stets im Herbst (Oktober), eine Beobachtung, die Vf. auch für englisches Vieh bestätigen kann. (Landw. Annal. mecklenb. patriot. Ver. 1893. 21/4.; Milch-Ztg. **22**. 274—75. [25/2.] Rostock.) PROSK.

Aufklärungen *über den Wassergehalt in der Butter.* Die Dänische Landw. Gesellsch. hat in ihrem Versuchslaboratorium zusammenhängende Reihen von Butterausstellungen veranstaltet u. dabei die eingesandte Butter untersucht. Der Zeitraum

dieser Prüfung erstreckte sich über $2^1/_2$ Jahre (Juni 1890 bis Januar 1893). Die Durchschnittszahl der sämtlichen 2091 Analysen ergab einen Wassergehalt von 14,59%.

583	Sorten	(27,9%)	hatten	einen	Wassergehalt	von	14—15%,
418	„	(20,0 „)	„	„	„	„	15—16 „
464	„	(22,2 „)	„	„	„	„	13—14 „
235	„	(11,2 „)	„	„	„	„	12—13 „
218	„	(10,4 „)	„	„	„	„	16—17 „
88	„	(4,2 „)	„	„	„	„	17—18 „
57	„	(2,7 „)	„	„	„	„	11—12 „
21	„	(1,0 „)	„	„	„	„	18—19 „
2	„	(0,1 „)	„	„	„	„	19—20 „

Für dänische Exportbutter wird durchschnittlich ein Wassergehalt von 13—16% anzunehmen sein. (Ugeskrift 1898. Nr. 13; Milch-Ztg. **22**. 256—57.) PROSKAUER.

L. Adametz, *Über die Ursachen und die Erreger der anormalen Reifungsvorgänge beim Käse. Das „Blähen" oder „Gären" der Käse* (**91**. I. 1080; **92**. I. 897). Das „Blähen" der Käse macht sich vorzugsweise bei der Fabrikation des sog. Hartkäses geltend. Der unter normalen Verhältnissen in der Käsemasse eintretende Prozeſs der Lochbildung ist begründet in der Zers. eines Teiles des ursprünglich in jeder frischen Käsemasse vorhandenen Milchzuckers, im Verlaufe welcher es zur Bildung von vorwiegend aus CO_2 bestehenden Gasen kommt, und er wird dadurch ausgelöst, daſs Mikroben teils aus der Sproſspilzreihe (gewöhnliche und Milchzucker vergärende Torula- und Hefearten), teils aus der Spaltpilzgruppe (Milchsäurefermente u. minder virulenten Gärungserregern angehörige Bakterien) den Milchzucker entweder einer den Charakter einer gewöhnlichen Oxydation oder aber einer alkoh. oder Milchsäuregärung tragenden Zers. unterwerfen. Infolge dieser Spaltungs- und Zersetzungsvorgänge wird CO_2 entweder als Haupt- oder Nebenprod. gebildet, welche die Veranlassung zur Ausbildung der kleineren oder gröſseren Hohlräume (sog. Augen) in dem plastischen Käseteig giebt.

Zu den *Mikroben*, die sich an dem *normalen*, die *Lochbildung der Käse bedingenden Gärungsprozesse* beteiligen, gehören: 1. Sproſspilze: a. Torula- und Hefearten, b. Milchzucker vergärende Torula und Hefen, wie Sacchar. lactis DUCLAUX, Sacch. I ADAMETZ, Sacch. tyrocola BEYERINCK, Sacch. I. WEIGMANN und KAYSER, die milchzuckervergärende Hefe der Olmützer Quargel, ADAMETZ-WINKLER etc. — 2. Spaltpilze: Virulente Varietäten verschiedener Arten von Milchsäurebakterien, wie Bact. acidi lact. I u. II GROTENFELD, HÜPPE u. dessen Varietäten, der QUIST'sche Milchsäurebacillus, die MARPMANN'schen Mikrokokken (acidi lactici u. Sphärokokk.), Bakt. limbat. acidi lactici, ferner Bakterien, welche für gewisse Käsesorten und an gewissen Örtlichkeiten die Bedeutung echter Reifungspilze, nebenbei aber die Fähigkeit besitzen, gasförmige Nebenprodd. zu liefern, z. B. Tyrothrix (Bac.) urocephalum Duclaux und tenuis Duclaux, dann echte Gärungs- (Blähungs)-Erreger aus der Gruppe der Spaltpilze, falls sie nur vereinzelt in der Käsemasse vorkommen, oder aber ihre Virulenz aus irgend welchem Grunde eine geringere ist.

Die sog. „Blähung" ist die Ursache einer abnormalen Gärung, die unter überaus heftiger und rascher Gasentw. verläuft. Zu den Erregern dieser Art von Gärung gehört ein vom Vf. aus Sornthaler Milch gezüchteter Mikrokokkus (Mikrokk. Sornthalii I), dessen Eigenschaften näher beschrieben werden, und welcher gleichzeitig auch in die Gruppe jener pathogenen Bakterien gehört, welche die ansteckenden Euterentzündungen beim Rinde veranlassen (FREUDENREICH **90**. II. 565, **91**. II. 550, **92**. I. 228; WEIGMANN **90**. II. 759; HESS, SCHAFFER u. BONDZYNSKI **91**. II. 482). Auch der Bacillus der gelben Galt gehört hierher, welcher mit dem von MACÉ geschilderten „Streptococcus de la mammite contagieuse de la vache" zur nämlichen

Gruppe gezählt werden muſs. Ein enormes Gärungsvermögen besitzen die von HÜPPE gezüchteten Mastitis-Kokken. Die aus Galtmilch vom Vf. isolierten Mikroben gedeihen auf Milchzucker- wie auch auf gewöhnl. Nährgelatine sehr kümmerlich, rufen aber in sterilisierter Milch deutliche Gärungserscheinungen hervor, denen dann später Gerinnung bei saurer Rk. folgt. Dieser Spaltpilz paſst sich zwar allmählich an feste Nährsubstrate an, büſst aber dabei seine Gärfähigkeit sehr rasch und total ein.

Eine andere Gruppe von Bakterien, welche Blähung der Käse veranlassen, stellen die ESCHERICH'schen sog. Milchkotbakterien: *Bact. coli comm.* und *Bact. lactis aërogenes Esch.* vor; letzteren fand ESCHERICH auch bereits in Milch. GAFFKY's Mitteilungen (**92**. I. 998) über die Gieſsener Erkrankungen durch Milch haben die Ggw. des Bact. coli comm. darin auſser Zweifel gestellt. Es unterliegt ferner keinem Zweifel, daſs ganz in derselben Weise, wie diese beiden Bakterien, die von MILLER aus dem Darme ebenfalls kultivierten, reichlich gasbildenden Microc. aërogenes M. und Bac. aërogenes Mill. eine unter gewissen Umständen für den Käse gefährliche Thätigkeit entfalten können. Zu den Blähungserregern zu rechnen sind noch die beiden von WEIGMANN beschriebenen Bakterien (**90**. II. 759), der von FREUDENREICH studierte Bac. Schafferi (**90**. II. 565) und der Aktinobakter (Bac.) polymorphus Duclaux. Unter gewissen, vorher nicht zu bestimmenden Umständen kann endlich eine Reihe von bei der normalen Käsereifung thätigen Spaltpilzen in ihrer Gärthätigkeit eine solche Steigerung erfahren, daſs sie direkt Blähungen hervorbringen können. Von den Sproſspilzen bewirken die Torula von Duclaux, Sacchar. lactis Adametz, die Kefirhefe, Sacchar. tyrocola und einige Milchzucker vergärende Hefen Blähung der Käse. (Milch-Ztg. **22**. 187—90, 219—20, 235—40. Krakau.) PROSKAUER.

Niederstadt, *Fälschungen in Deutschland.* Zum Färben von *Kaffee* hatten in einem Falle CrO_3-Salze, in einem anderen Falle ein PbO-haltiges Mittel gedient. Glasierte Kaffeebohnen waren teils ungefärbt, teils mit Farbstoffen geschönt. — Von DRENKHAHN in Stendorp wird ein Gemisch von *Milchzucker* mit Trockensubstanz von im Vakuum eingedampfter Vollmilch in den Handel gebracht, das eine gelbe Farbe besitzt und sich in h. W. löst; die Lsg. zeigt den Geschmack der Milch. — Als *Glacialin* wird H_3BO_3 zum Konservieren der Milch verkauft. — Als *Sherry* wurden gesprittete und gewässerte Gemische aus ordinärem spanischen und Samoswein angeboten. — *Mischfutter* (mixed meal) ergab 40—44% $CaSO_4$. Futtermehle zeigten 8—9% Ranzigkeit (85—87% Ölsäure im Fett). — *Schnupftabak* in Stanniolpackung lieferte 32,44% Sn- und Pb-haltige Asche. — Zur Verbesserung des *Trinkwassers* in Hamburg wendet man teils Sterilisieren, teils Zusätze von Weinsäure u. Citronensäure an mit nachfolgender Neutralisation der Säuren durch Marmor. (Rev. intern. falsific. **6**. 147—48. Hamburg.) HEFELMANN.

Van Hamel Roos, *Fälschungen in Frankreich. Van Houten's Kakao.* VAN HOUTEN's durch K_2CO_3 l. gemachter Kakao wurde früher von vielen französischen Ärzten als unbedenklich erachtet, auch der Chemiker BARDY gab 1885 ein Gutachten in gleichem Sinne ab. Neuerdings wurden jedoch die Inhaber der Firma VAN HOUTEN auf die Gutachten des Chemikers RICHE und des Mediziners BROUARDEL hin angeklagt, Kakao verkauft zu haben, der durch Fettentziehung und durch Zusatz von Pottasche verfälscht sei und gesundheitsschädliche Stoffe enthalte. Der Gerichtspräsident verwies noch besonders auf die Bezeichnung der Ware: Kakao VAN HOUTEN rein und löslich in Pulverform. Garantiert nur löslicher Kakao erster Wahl. RICHE führte vor Gericht aus, daſs VAN HOUTEN's Kakao nur 30% Kakaobutter enthalte, während natürlicher Kakao 50% davon aufweise, und daſs VAN HOUTEN's Kakao 4,25% K_2O enthalte, reiner Kakao dagegen nur 1,25%. In der partiellen Entziehung des Fettes und in dem Zusatz von 3% K_2O erblickt RICHE eine Verfälschung des Kakaos, in dem Zusatz von 3% K_2O überdies noch eine Verfälschung mit gesund-

neitsschädlichen Substanzen. BROUARDEL hält eine Zufuhr von K_2O zu Nahrungsmitteln stets für schädlich und erblickt in der Gröfse des K_2O-Zusatzes eine Gefahr für die Gesundheit, und zwar um so mehr, wenn der Konsument noch jung und nierenkrank ist. K_2O führt Erkrankung der Niere und der Leber herbei. Nach seiner Ansicht ist K_2SO_4, das sich im Wein und im Bier vorfindet, weit weniger gefährlich, denn es ist weniger l. u. verbreitet sich weniger im Körper als KOH oder K_2CO_3. BROUARDEL schliefst sich dem Gutachten von RICHE vollkommen an. BARDY dagegen erblickt in der Entziehung von 20% Kakaobutter nicht nur keine Verfälschung, sondern im Gegenteil einen Vorzug des VAN HOUTEN'schen Kakaos, da die Kakaobutter nicht leicht verdaut werde, u. erklärt, dafs K_2O in demselben in Form von K-Phosphat vorhanden sei, also in derselben Form, wie man es im Brot, in der Milch und den meisten Nahrungsmitteln antreffe. Letztere Behauptung weist RICHE energisch zurück. DUJARDIN-BEAUMETZ sieht den VAN HOUTEN'schen Kakao als unverfälscht an und zieht ihn dem reinen Kakao vor, wenn es sich um Personen handelt, welche Fett schwer verdauen. GAUTIER äufsert sich im nämlichen Sinne und schliefst sich dem Vorredner auch in der Beziehung an, dafs er behauptet, der K_2O-Gehalt sei unschädlich, wenn K_2O an P_2O_5 gebunden darin enthalten sei, schädlich dagegen, wenn sich K_2O als KOH oder K_2CO_3 darin vorfinde, wie BROUARDEL und RICHE behauptet hatten. Bei einer weiteren Vernehmung BROUARDEL's sagt dieser aus, dafs K_2O, wenn es in dem l. Kakao in leicht assimilierbarer Form, etwa an eine schwache organische Säure gebunden, vorkomme, schädlich sein müsse, weit weniger gefährlich dagegen, wenn es an eine starke Säure gebunden sei. RICHE schliefst aus der starken Hygroskopizität des Extraktes, dafs K_2O zum weitaus gröfsten Teile, wenn nicht in seiner Gesamtmenge, in nicht abgesättigter Form, sei es als K_2CO_3, sei es als Salz einer schwachen organischen Säure, zugegen sein müsse, in welchem K_2O seine spezifische Wirksamkeit bewahre. GAUTIER überzeugte sich durch weitere Verss., dafs K_2O in Gestalt einer schwachen organischen K-Verb. vorhanden sei. RICHE u. GAUTIER beweisen ferner, dafs K_2O unmöglich in Form von K-Phosphat zur Löslichmachung des VAN HOUTEN'schen Kakaos zugefügt sein könne, GAUTIER hält aber den Überschufs an K_2O für unschädlich. Die Gutachten auswärtiger Sachverständiger deckten sich mit demjenigen von BARDY aus dem Jahre 1885, und da BROUARDEL zugab, dafs sich die Gefahr des VAN HOUTEN'schen Kakaos erheblich vermindere, wenn zu einer Tasse 5 g, anstatt 20 g, wie er früher annahm, ausreichten, so wurden die Angeklagten kostenlos freigesprochen. — Vf. fordert auf, die physiologische Wirkung der K-Salze in denselben Mengen und Verhältnissen, wie sie sich im Kakao VAN HOUTEN's finden, auf das genaueste zu studieren. (Rev. intern. falsific. **6**. 150—53. Amsterdam.) HEFELMANN.

Em. Deltour, *Über die Borsäure in Naturprodukten.* H_3BO_3 haben schon CRAMPTON, v. LIPPMANN, BAUMERT, HÖTTER u. a. als natürlichen Bestandteil vieler Pflanzen erkannt, RENARD fand dieselbe auch im Erdboden Belgiens vor. Vf. hatte eine grofse Reihe von Pflanzen u. Pflanzenprodukten mittels der bekannten Curcumaalkalireaktion auf H_3BO_3 untersucht. H_3BO_3 war nachzuweisen in: Umbelliferen; Samen von Daucus Carotta, Angel. archangelica, Pastinaca sativa; Wurzel von Daucus Carotta. — Cruciferen; Samen von Raphanus sativus. — Ranunculaceen; Körner von Paeonia offic. — Birnensirup, Apfelsirup, Himbeersaft, Johannisbeersaft, Äpfel, Pflaumen, Kirschkerne, Eicheln, Cichorie, Weifswein, Bordeauxwein, süfsen Mandeln, Melassenasche, Vogelbeeren. — Als frei von H_3BO_3 erwiesen sich: Blätter von Pteris aquilina, Wurzeln von Vincetoxicum offic., Poa aquatica, echter Bohnenkaffee verschiedenster Provenienz, Malzkaffee, Getreidekörner, Mutterkorn, Tomaten, Kartoffeln, französischer Tabak, Stroh, Pfeffer, Bier, Essig, abgekochte Milch, Wasserleitungswasser, Holzasche, Teerasche, Rebenasche, Wurzelasche von Waldbäumen, Hühnerknochen, Eierschalen. — Bemerkenswert ist der relativ hohe H_3BO_3-Gehalt

der Fleischfrüchte. J. Brand fand in 18 untersuchten Hopfen H_3BO_3. (Rev. intern. falsific. **6**. 157—58. Lüttich. Pharm. Inst. d. Univ.) Hefelmann.

Agrikulturchemie.

Jules Joffre, *Anwendung des Superphosphats.* Die Art und Weise, wie Superphosphate wirken, scheint dem Vf. noch nicht hinreichend geklärt zu sein. Man nimmt an, dafs die l. Phosphorsäure der Superphosphate die Wurzeln korrodieren würde, und dafs deshalb die l. Phosphorsäure im Boden in unl. Form übergehen mufs, die dann von den Wurzeln angegriffen und gelöst wird. Der einzige Vorteil des Superphosphats besteht nach dieser Auffassung in einer vollkommenen Verteilung der Phosphorsäure im Boden. Vf. weist nun nach, dafs die angenommene Korrosion der Wurzeln durch Superphosphatlsg. keineswegs eintritt, wenn die Lsg. hinreichend wie im praktischen Falle verdünnt ist. Auch der Übergang der l. Phosphorsäure in die unl. Form ist nicht in allen Fällen so rasch, wie man annimmt. Für die lösende Wirkung der Wurzeln auf die unl. gewordene Phosphorsäure der Superphosphate führt man gewöhnlich den bekannten Vers. mit der durch die Wurzeln korrodierten Marmorplatte von Sachs an. Hierbei wirkt aber nur die von den Wurzeln ausgeschiedene CO_2 lösend, und eine Apatitplatte wird deshalb von den Wurzeln nicht korrodiert, weil der Unterschied in der Löslichkeit des Apatits in reinem u. CO_2-haltigem Wasser nur gering ist. Eine eigentliche lösende Wirkung der Wurzeln scheint nicht zu bestehen, oder sie ist wenigstens sehr schwach. Nach alledem hält es Vf. für am wahrscheinlichsten, dafs die Überlegenheit der Superphosphate über die unl. Phosphate auf vielen Bodenarten eben darauf beruht, dafs sie direkt von der Pflanze aufgenommen werden können, solange sie im Boden noch nicht unl. geworden sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **9**. 258—65. 5/5.) Sachsse.

L. Lindet, *Lage der Industrie der Phosphate und Superphosphate.* Der Vf. stellt Berechnungen an über die der französischen Landwirtschaft zu Gebote stehenden Mengen an Phosphorsäure in Gestalt von Knochen, basischer Schlacke und Mineralphosphaten. Zur Anreicherung der teilweise ziemlich armen Phosphate der Somme werden recht primitive Schlemmvorrichtungen verwandt, bei denen grofse Mengen Phosphorsäure verloren gehen. Die Methoden, bei denen die Kreide durch Erhitzung in Ätzkalk verwandelt und dieser von dem Phosphat durch W. oder Chemikalien abgeschieden wird, haben keine praktische Verwendung gefunden; teilweise liegt das an dem Kieselsäuregehalt, der das Brennen des Calciumcarbonats und das Ausziehen des Ätzkalkes erschwert. Die Methoden zum Trocknen der Phosphate u. zur Darstellung der Superphosphate werden beschrieben. (Vgl. **93**. I. 436.) (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 318—28. 20/5.) Bodländer.

W. v. Knieriem, *Hornmehl und Taubendünger.* Vf. macht auf ein jetzt in Riga in den Handel kommendes sehr reines *Hornmehl* mit 12,75—13,75% N aufmerksam. Natürlich richtet sich die Anwendung nach den zu erbauenden Früchten. Früchte mit kürzerer Vegetationszeit brauchen eher Ammoniak- und Salpetersäuredüngung. Roggen, Hafer, Kartoffeln und Wurzelgewächse dagegen, bei denen die Vegetationsperiode eine längere ist, und namentlich Winterhalmfrüchte werden mit Hornmehl grofsen Erfolg haben. Ein leichter, warmer, gutdurchlüfteter Boden, der die Zers. des Düngers beschleunigt, wird für die Anwendung des Hornmehls günstiger sein, als ein schwerer, kalter, wenig durchlässiger Boden. Die Stärke der Düngung richtet sich natürlich nach den sonstigen Düngungsverhältnissen der Wirtschaft. Mit 2—3 Pud (1 Pud = 16,38 kg) wird man, falls das Hornmehl nur als Beidünger dienen soll, den Kräften des Bodens entsprechend schon günstige Resultate erzielen. Will man sämtlichen N als Hornmehl geben, so sind ca. 5 Pud pro Lofstelle (= 0,37 ha) aus-

zustreuen. Das zweite jetzt in Riga auf den Markt gebrachte Düngemittel ist der *Taubenmist* mit ca. 1,8% P_2O_5 und 3,2% N. Der dafür geforderte Preis kann bewilligt werden, da sowohl N als P_2O_5 verhältnismäfsig ll. sind. Der Dünger wird für alle Kulturpflanzen, mit Ausnahme der Leguminosen, und auf allen Bodenarten zu verwenden sein. (Baltische Wochenschrift 1892; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 236—38. April.) Sachsse.

O. Kellner, Y. Kozai, Y. Mori u. **M. Nagaoka**, *Wirkung verschiedener Phosphate auf die Plateauböden.* Unter Plateauböden verstehen Vff. die auf den Plateaus lagernden, der Überschwemmung nicht ausgesetzten Böden, im Gegensatz zu den nassen, bewässerten Thalböden. Zur Prüfung gelangten Doppelsuperphosphat, präzipitiertes Phosphat, Thomasphosphat, gedämpftes und rohes Knochenmehl, grob zerkleinerte Knochen und Knochenasche. Allen anderen überlegen erwies sich das Superphosphat, die anderen Phosphate waren von geringerer Wirkung. Thomasphosphat hatte ungefähr die halbe Wirkung wie das Superphosphat, auch die Nachwirkung war gering trotz des Reichtums an Humus in dem Boden u. des reichlichen Regens. (Imperial University, College of Agriculture, Bull. Nr. 12. 1—22. Komaba, Japan.) Sachsse.

H. Immendorff, *Die Wirksamkeit der wichtigsten chemischen Konservierungsmittel des Stalldüngers.* Die Eigenschaft des Gipses, in N-haltigen organ. Stoffen, die der fauligen Gärung unterliegen, ammoniakbindend zu wirken, wird wesentlich unterstützt und gesteigert durch die Anwesenheit ausreichender Mengen freier Phosphorsäure und Monocalciumphosphat. Die Anwesenheit von Di- u. Tricalciumphosphat ist von keinem Einfluſs auf die Fähigkeit des Gipses, Ammoniak zu binden. Das Superphosphat verliert während seiner Verwendung als Einstreumittel dadurch etwas an Wert, daſs die in W. l. P_2O_5 in die citratlösliche Form übergeht. Dieser Wertverlust ist aber verschwindend klein gegen den Nutzen, welchen seine Anwendung im Gefolge hat. Die Entwickelung des freien N läſst sich durch möglichste Einschränkung der Durchlüftung, also durch rationelle Stallmistpflege, nicht allzuschwer verhüten. Die phosphorsäurehaltigen Gipse scheinen auch, eben vermöge ihres P_2O_5-Gehaltes, hindernd auf solche Vorgänge einzuwirken, die eine Bildung elementaren N zur Folge haben. Bei Anwendung dieser Stoffe treten selbst bei energischer Durchlüftung keine N-Verluste durch Entwickelung des Elementes ein.

Die Staſsfurter Abraumsalze wirken bekanntlich konservierend auf den Stallmist, u. zwar in folgender Weise: Viele Gärungen werden unterdrückt, andere erstrecken sich über längere Zeiträume, die Ammoniakgärung wird nicht verhindert, aber sie tritt später ein, verläuft langsamer und läſst häufig eine geringere Menge von NH_3 entstehen, als ohne Zusatz dieser Salze. Hier u. da kann aber doch noch Ammoniak entweichen, selbst wenn reichliche Mengen Kainit zugegen sind, u. auſserdem scheinen diese Salze die Entbindung von freiem N geradezu zu unterstützen. Abgesehen von der Eigenschaft, die organische Substanz sehr gut zu konservieren u. den Stallmist an Kali u. Magnesia anzureichern, hat der Kainit nichts, was ihn zur Stallmistkonservierung empfehlenswert macht, besonders da noch darüber Klage geführt wird, daſs bei seiner Verwendung die Hufe der Tiere angegriffen werden, und daſs eine Düngung mit so behandeltem Stalldünger bei gewissen Früchten nachteilig wirkt. Eine Zumischung von Carnallit dürfte dieselben Erscheinungen hervorrufen wie die Beigabe von Kainit. Sehr gut hat sich bei Vfs. Verss. ein Zusatz von Kainit zum Superphosphatgips bewährt. Die organische Substanz des Gärmaterials wurde in relativ geringem Maſse zerstört. Es wurden weiterhin nicht allzuviel Ammoniaksalze gebildet und jeder Ammoniakverlust vermieden. Eine Entbindung von freiem N fand nicht statt. Hiernach würde sich empfehlen, wenn Kainit oder Carnallit Verwendung finden sollen, stets Superphosphat beizumischen, da diese Zugabe die schäd-

liche Wirkung der Staſsfurter Salze zu kompensieren scheint. Beimischung von kohlensaurem Kalk zu gärenden organischen Stoffen läſst fast immer eine starke Ammoniakgärung u. groſse Verluste durch Verflüchtigung von Ammoniak entstehen. (J. Landw. **41**. 1—56. 9/6. Poppelsdorf.) SACHSSE.

M. Märcker, *Über den Düngerwert und die zweckmäſsigste Anwendung der Melasseschlempe.* Der Wert der Melasseschlempe als Düngemittel beruht auf ihrem Gehalt an Kali u. an Stickstoff; an Phosphors. und Kalk ist sie sehr arm. Auf erstere beiden Substanzen berechnet, würde der Wert von 100 kg etwa 2 Mark betragen. Aufserdem ist aber die eine 66% betragende organische Substanz unzweifelhaft von nicht geringem Wert, schon deswegen, weil sie den Mikroorganismen des Bodens als Nahrungsmittel dient. Es ist gut, bei der Düngung pro Morgen 8—10 Ztr. gemahlenen kohlens. Kalk zuzusetzen. Derselbe begünstigt die notwendige Überführung der Stickstoffverbindungen in Salpeter. Bei phosphors.-armen Bodenarten ist auch noch Phosphorsäure zuzusetzen, am besten als Thomasmehl, welches gleichzeitig den nötigen Kalk enthält. Selbstverständlich ist Düngung mit Melasseschlempe am meisten angebracht für kali- und stickstoffbedürftige Pflanzen. Auf den Hektar wären etwa anzuwenden: 1. bei Zuckerrüben 20 000 l neben 200 kg Chilisalpeter, 2. bei Futterrüben 50 000 l, 3. bei Kartoffeln 20 000 l, 4. bei Mais 40—50 000 l, 5. bei Raps und anderen Ölfrüchten 30 000 l, 6. bei Hafer 15—20 000 l, 7. bei Wintergetreide 15—20 000 l (bei Roggen nur 10 000 l). — Sehr dankbar unter diesen Pflanzen ist für die Melassedüngung der Mais. — Bei Leguminosen und ebenso bei Wiesen dürfte die Melassedüngung Verschwendung sein. Die Düngung geschieht am besten zu derselben Zeit, als man mit Jauche düngen würde. (Z. Spirit. Ind. **16**. 149 bis 150. Halle.) MUHLERT.

J. H. Gilbert, *Regenfall, Durchlässigkeit u. Verdunstung.* Der Boden, strenger Lehm mit Thon im Untergrunde, blieb in seinem natürlichen Zustande, es wurde ein Würfel von $^1/_{1000}$ Acre Oberfläche (4,047) qm) in Quadratform bis zur gewählten Tiefe durch vertikale, stark cementierte Mauern abgegrenzt und die Sohle mit einer durchlöcherten Platte unterfangen, die dicht an das Mauerwerk anschloſs, unter dieser ein Zinktrichter von entsprechender Gröſse angebracht. Aus diesem wurde das Sickerwasser in Auffanggefäſse geleitet. Es kamen drei derartig beschaffene Lysimeter von 20, 40 u. 60 Zoll (engl.) Tiefe zur Verwendung (1 Zoll = 2,54 cm). Die Oberfläche des Bodens blieb ohne Vegetation. Die Verdunstung wurde aus der Differenz zwischen den atmosphärischen Ndd. u. den Sickerwassermengen berechnet. Vf. giebt nun in einer Tabelle zunächst die Jahresmittel einer 20jährigen Beobachtungsreihe von 1870—1890, deren Abdruck ihres Umfangs wegen hier unmöglich ist. Wir beschränken uns hier darauf, das Gesamtmittel der 20 Jahre mitzuteilen. Demnach fielen im Mittel pro Jahr 30,29 Zoll Regen; von dieser Menge

versickerten 14,38 in 20 Zoll Tiefe, 15,16 in 40 Zoll, 13,61 in 60 Zoll,
verdunsteten 15,91 in 20 Zoll Tiefe, 15,13 in 40 Zoll, 16,68 in 60 Zoll.

In Prozenten der Ndd.

versickerten 47,5 in 20 Zoll, 50,0 in 40 Zoll, 44,9 in 60 Zoll
verdunsteten 52,5 in 20 Zoll, 50,0 in 40 Zoll, 55,1 in 60 Zoll.

Die Unterschiede in den Sickerwassermengen aus verschiedener Bodentiefe sind nicht bedeutend und wohl auf Ungleichheiten im Untergrunde des Bodens zurückzuführen.

Die monatlichen Drainwassermengen schwanken bedeutend (4—26 Zoll) und erscheinen im hohen Grade abhängig von der Verteilung der Ndd., weniger von der Niederschlagsgröſse. In den Fällen waren sie am gröſsten, wo während des Winters reichliche Ndd. fielen, weil in dieser Zeit die Verdunstung wesentlich vermindert ist.

Aus demselben Grunde ist die Drainwassermenge während der Monate Oktober—Februar gröfser als in der übrigen Jahreszeit. Das Minimum wurde im Durchschnitt im August beobachtet, in einigen Jahre fiel dasselbe früher oder später. Im Mittel belief sich die Drainwassermenge auf 14 Zoll. Weil der Boden keine Pflanzendecke trug, können diese Zahlen nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse in der Natur übertragen werden. (Proc. of the Inst. of Civilengineers **55**; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 223—26. April.) Sachsse.

A. von Dobeneck, *Adsorptionsvermögen und Hygroskopizität der Bodenkonstituenten.* Unter Adsorption versteht Vf. die Verdichtung von Gasen durch feste Körper, wobei er aber für die Adsorption des Wasserdampfes das herkömmliche Wort Hygroskopizität bestehen läfst. Die Bodenkonstituenten besitzen alle ein nicht unbeträchtliches Adsorptionsvermögen. Zur Beurteilung des Mafses dieser Fähigkeit für verschiedene Gase kann die folgende Tabelle dienen.

Bei 0° adsorbieren	Wassergas		Ammoniak		Kohlensäure	
100 g Quarz	0,159 g	197 ccm	0,107 g	145 ccm	0,023 g	12 ccm
100 „ Kaolin	2,558 „	3172 „	0,721 „	947 „	0,329 „	166 „
100 „ Humus . . .	15,904 „	19722 „	18,452 „	24228 „	2,501 „	1264 „
100 „ Eisenoxydhydrat	15,512 „	19236 „	4,004 „	5275 „	6,975 „	3526 „
100 „ kohlens. Kalk .	0,224 „	278 „	0,256 „	320 „	0,028 „	14 „

Bodengemische wirken mit ihren einzelnen Bestandteilen. Das Adsorptionsvermögen nimmt für gleiche Substanz mit der Feinheit der Partikel zu. Zwischen 0 und 30° nimmt die Adsorptionsgröfse durchgehends mit zunehmender Temperatur ab. Bei Entnahme von Wassergas aus damit gesättigter Luft wird diese Gesetzmäfsigkeit nur dadurch modifiziert, dafs mit der Temperatur zugleich der absolute Wassergehalt erhöht wird. In diesem Falle wird der Einfluſs der Temperatur durch den steigenden Feuchtigkeitsgehalt nahezu ausgeglichen. Bleibt aber der absolute Wassergehalt der Luft auch bei verschiedenen Temperaturen konstant, so zeigt sich ein gleicher Einfluſs der Temperatur, wie er bei der Gasadsorption beobachtet wird. Bei gleichbleibender Temperatur steigt die Hygroskopizitätsgröfse mit dem relativen Luftfeuchtigkeitsgehalte. Ist der Boden mehr als hygroskopisch angefeuchtet, so tritt an die Stelle der Adsorption die Absorption der Gase im Bodenwasser. Steigende Temperatur beschleunigte den Verdichtungsprozefs. (Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik **15**. 163—228; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 226—28. April.) Sachsse.

Demoussy u. Dumont, *Der Wassergehalt der Ackererde nach längerer Trockenheit.* Trotz einer langen, fast beispielslosen Trockenheit bleiben die meisten im Herbst oder im Frühjahr gesäten Pflanzen grün u. zeigen keine Spuren von Verfall. Trotzdem ist die Menge des von ihren Blättern verdunsteten W. unter der heifsen Sonne und dem trocknen Winde sehr bedeutend, und es war daher interessant, nachzuforschen, ob die Erde noch hinreichende Feuchtigkeit enthielt, um die Bedürfnisse der Vegetation zu decken. Auf Veranlassung von Dehérain haben daher die Vff. die Feuchtigkeit in mehreren verschiedenen Böden bestimmt, nämlich vom Museum zu Paris u. von Grignon, u. zwar an der Oberfläche, in 25, 50, 75 u. 100 cm Tiefe. Die folgende Tabelle giebt an, wie viel in 100 g Erde Gramme W. gefunden wurden.

	Oberfläche	25 cm	50 cm	75 cm	1 m
I. Gartenerde (Museum)	4,5	27,1	24,0	24,2	22,8
II. Dammerde	2,0	13,5	14,5	14,0	14,5
III. Erde vom Versuchsfelde in Grignon . .	6,6	16,3	15,7	15,9	16,7
IV. Tief umgegrabene Erde von Grignon . .	5,0	16,3	16,4	13,8	10,6

Die Zus. dieser vier Erden war die folgende:

	I	II	III	IV
Grober Sand	51,3	48,4	14,1	14,8
Kalk	12,6	9,1	6,2	18,4
Feiner Sand	17,9	31,2	68,0	61,0
Thon	12,6	9,5	22,1	3,3
Humus	5,3	1,5	1,5	2,4.

An der Oberfläche war die Erde fast trocken, so dafs der Aufgang der Zuckerrübe sehr lückenhaft war. In einer gewissen Tiefe war aber der Wasservorrat hinreichend, um dem Weizen, Hafer u. Klee noch ein gesundes Wachstum zu gestatten. Die an Humus reiche Gartenerde bewahrt den gröfsten Wasservorrat. Die tief umgegrabene Erde ruht auf einem kalkreichen Untergrunde (32% $CaCO_3$ in 50 cm und 40% in 1 m Tiefe), u. das W. wird um so weniger, aus je gröfserer Tiefe die Proben entnommen sind. Nimmt man für jeden Boden das Mittel, so findet man, dafs bis zu 1 m Tiefe die Erde von 1 ha im Gewichte von 12 000 Tonnen enthält:

I	II	III	IV
2460	1400	1700	1490

Tonnen W. Diese Mengen sind beträchtlich, stehen aber freilich nicht ganz zur Verfügung der Wurzeln. (C. r. **116**. 1078—79. [8/5.*].) SACHSSE.

Reiset, *Wassergehalt des bestandenen Ackerbodens nach langer Trockenheit.* Die Mitteilungen von DEMOUSSY und DUMONT (vorst. Ref.) veranlassen den Vf., seinerseits einige Erfahrungen aus dem Jahre 1887 mitzuteilen, das ebenfalls zu den trockenen gehörte. Die Regenhöhe betrug in der Umgegend des Vfs. (das Landgut Ecorcheboeuf, ohne nähere Bezeichnung der Lage) nur 587,7 mm für 12 Monate, während das jährliche Mittel 903,6 mm beträgt. Der Monat Juni gab nur 26,7 mm, statt 73,5 mm, der Juli nur 3,3 mm, statt 72,0 mm. Vom 4. Juni bis 23. Juli regnete es überhaupt nicht. Am 2. August, nach einer Periode neuer Trockenheit, wurden 5 Proben des Bodens in einer Tiefe von 0,15—0,25 m von der Oberfläche ausgehoben, rasch mit Hilfe eines Siebes von Steinen befreit und getrocknet. Eine sechste Probe wurde einige Tage später am 6. August aufgenommen. Die Resultate mit Bemerkungen über den Bestand der Parzellen zeigt folgende Tabelle, die den prozentischen Wassergehalt giebt:

1. Abgemähter Klee	4,84%
2. Weizen, der am 8. Aug. in der Reife geschnitten werden soll	3,78 „
3. Kraut, das von der Trockenheit stark verbrannt ist	4,70 „
4. Weizen, in guter Vegetation	5,04 „
5. Vollständig verbrannter Rasen aus dem Schlofspark	7,84 „
6. Gut bestandener Weizen	3,81 „

Am 13. August, nach abermaliger elftägiger Trockenheit betrug der Wassergehalt von Parzelle 5 nur noch 6,8%. Zwei weitere Verss., bei denen die Erde mit besonderer Sorgfalt ausgehoben wurde, beziehen sich A auf eine Parzelle, die guten Weizen getragen hatte, und B auf eine seit 10 Tagen abgemähte Parzelle mit Wickfutter. Die Zahlen bedeuten wieder Prozente.

	A	B
Oberfläche	1,22	1,30
In 0,2 m Tiefe	4,95	6,03
„ 0,4 „ „	9,47	7,87
„ 0,6 „ „	14,12	11,42
„ 0,8 „ „	21,81	12,45
„ 1,0 „ „	26,18	14,24

Man sieht hieraus, dafs der Weizen zur vollen Reife noch in einem Boden gelangen kann, der im Augenblick der Ernte nur noch 1,22% W. enthält, während der Rasen bereits bei 6,8—7,84% W. vollständig verbrennt. Diese Widerstandsfähigkeit des Winterweizens wird auch von allen praktischen Erfahrungen bestätigt. (C. r. **116**. 1177—79. [23/5.*].) SACHSSE.

P. P. Dehérain, *Die Nitrifikation in der Ackererde.* Nach Versa., die Vf. im Jahre 1891 angestellt hat, flossen von 1 ha einer Erde, die mit 60 000 kg Stallmist pro ha gedüngt war, u. von derselben Fläche, die ungedüngt geblieben war, folgende Mengen von Stickstoff in Form von Salpetersäure ab:

	Frühjahr	Sommer	Herbst	Winter	Summe
Gedüngt	52,21 kg	24,79 kg	42,89 kg	19,44 kg	139,33 kg
Ungedüngt	21,87 kg	15,21 kg	31,69 kg	15,17 kg	83,94 kg.

Die ganze Menge ist beträchtlich und würde für die Pflanze hinreichend sein, wenn sie ausgenutzt werden könnte. Doch ist zu bedenken, dafs die Getreidearten nur die Salpetersäure im Frühjahre bis zum Juli, die Rüben und Kartoffeln noch bis in den Sommer hinein ausnutzen. Die im Herbste und im Winter gebildete Salpetersäure bleibt ohne Verwendung und geht verloren, so erklärt sich die Notwendigkeit der ungeheuren Zufuhr käuflicher Nitrate in der Landwirtschaft. Vf. wirft nun die Frage auf, ob es möglich sei, im Frühjahre zur Zeit des gröfsten Verbrauches eine so lebhafte Nitrifikation hervorzurufen, dafs dadurch der Zukauf von Nitraten überflüssig würde. Er macht auf eine Beobachtung SCHLÖSING's aufmerksam, der zufolge das Zerreiben und Zerkleinern einer Bodenprobe auf die Verteilung des Salpetersäurefermentes und folglich auch auf dessen Aktivität im Boden von gröfstem Einfluſs ist. Wie richtig diese Bemerkung SCHLÖSING's ist, zeigt folgender Vers., zu welchem sechs mit Erde gefüllte Gefäfse dienten, die seit zwei Jahren in Grignon ruhig gestanden hatten.

Von diesen 6 Gefäfsen blieben drei unberührt. Der Inhalt der drei anderen (50 kg) wurde auf einer reinen Unterlage ausgebreitet, wo er, der Luft ausgesetzt, sechs Wochen lang vom 1. Nov. bis 15. Dez. liegen blieb und zeitweise mit einem Harken umgearbeitet wurde. Dann wurde in einer Probe der umgerührten Erde und in einer Probe Erde aus den unberührt gebliebenen Gefäfsen die Salpetersäure bestimmt. 100 g enthielten in Milligrammen:

	Erden von Grignon		Erde von Marmilhat		Erde von Palbost	
	bearb.	nicht bearb.	bearb.	nicht bearb.	bearb.	nicht bearb.
I	44	2	51	2	71	2
II	39	3	46	2	57	2

Im Februar und im März erhielt man von diesen im Freien stehenden Erden Drainwässer, die im Mittel pro Kubikmeter Salpetersäurestickstoff enthielten:

bearbeitet 1340,0 g nicht bearbeitet 18,8 g.

Die Bearbeitung und die damit verbundene Verteilung und Zerkleinerung des Bodens ist also ein mächtiges Hilfsmittel zur Aktivierung der Nitrifikation, und wenn man diese zur richtigen Zeit kurz vor der Saat vornehmen kann, so wird man dadurch in dem liegenden Boden eine ähnliche lebhafte Nitrifikation hervorrufen können, wie bei den obigen Laboratoriumversa. (C. r. **116**. 1091—97. [15/5.*].) SACHSSE.

A. Borgmann, *Die niederländischen Hochmoore.* Bei der Entwicklung der Hochmoore tritt zuerst weitverbreitet Heide (Calluna vulgaris und Erica tetralix) auf, sodann Grasarten (Festuca ovina, Corynephorus canescens, Cynosurus cristatus).

Die humosen Reste dieser Pflanzen verkitten den Sandboden, indem sie Schuppen und Platten (schilfers) bilden. Diese leiten die Hochmoorbildung ein. Die meisten Hochmoore sind von einem Heidekranz umgeben, nach der Mitte nehmen die humosen Plättchen zu und bilden eine ununterbrochene Lage; hier ist nach dem Vf. die Grenze des Hochmoores, das erst nach der Mitte seine charakteristische Beschaffenheit annimmt. Als torfbildende Pflanzen werden beim Vorschreiten vom Rande nach der Mitte getroffen: Calluna vulgaris, Erica tetralix, Eriophorum vaginatum, Scirpus caespitosus, Sphagnum. An Gräben, die das Hochmoor durchziehen, siedelt sich eine andere Flora an, z. B. Birken, Wachholder, Epilobium und andere. Im Untergrunde lagert meist Diluvialsand, wenig Kies oder Grand, seltener lehmige Sande. Manche Moore zeigen in ihren untersten Schichten Baumreste, die im Untergrunde oder Moore wurzeln, andere nicht. Vf. unterscheidet daher zwei Typen: 1. Hochmoore ohne Baumreste, 2. Hochmoore mit Baumresten.

Die Bildung der Moore geht folgenden Gang. 1. Heide (Calluna vulgaris) bildet ein Heidemoor, in der Mitte Bülten. Die Heide breitet sich horizontal weiter aus. 2. In der Mitte desselben siedelt sich Erica tetralix an, die sich unter Vermehrung der Humusmassen immer weiter ausdehnt. 3. In der Mitte erscheint Wollgras, das Erica tetralix verdrängt. 4. In der Mitte tritt Sphagnum auf u. drängt die anderen Pflanzen gegen den Rand hin. In den Mooren dieser Typen findet man daher, von dem Rande nach der Mitte fortschreitend, alle Pflanzen vor, die an der Torfbildung teilgenommen haben, und zwar in der Reihenfolge ihrer ehemaligen Verbreitung. Die Entwicklung der Moore mit Baumkern ist ähnlich. (Inaug.-Diss. Groningen 1890; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 217—19. April.) Sachsse.

P. Kostytscheff, *Bildung und Eigenschaften des Humus.* Die humosen Stoffe besitzen nach dem Vf. eine schwarze Farbe, wenn die Zers. unter dem Einflusse von Pilzen vor sich geht, bei ausschliefslicher Wirkung von Bakterien entstehen keine schwarzen Substanzen. Die N-haltigen Stoffe der Pflanzen zerfallen im Boden viel langsamer, als die N-freien, daher die Anreicherung des Humus an N. Die pflanzlichen Überreste werden überall, wo sich nicht Wasser dauernd ansammelt, durch niedere Tiere pulverisiert, indes scheint dies auf die Schnelligkeit der Zers. keinen wesentlichen Einfluſs zu haben. Von gröfstem Einfluſs ist das Durchsickern des W. auf die Zers. im Boden. Der Humusgehalt ist um so gröfser, je geringer die Durchlässigkeit für W., d. h. je höher der Thongehalt ist. Der erwähnte Einfluſs der Pilze auf die Schwarzfärbung kann in manchen Fällen darauf beruhen, daſs die Pilze die saure Rk. des Substrates zerstören, u. dadurch, ähnlich wie bei den pyrogallussauren Salzen, durch Einw. des Luftsauerstoffes bei alkal. Rk. schwarz gefärbte Körper sich bilden. (Annales agronomiques **17**. 17—28; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 219 bis 223. April.) Sachsse.

Helbig, *Noch einmal die Entgiftung des Bodens.* Vf. bemerkt auf die Erwiderung Otto's (**93**. I. 948), daſs dem Wortlaute der Originalmitteilung nach nichs anderes verstanden werden konnte, als daſs niedere Pflanzen das Begieſsen mit Strychninlsg. ganz gut vertrugen, dies aber bei höheren Pflanzen, z. B. der Kresse, nicht der Fall war. (Pharm. Centr.-H. **34**. 250.) Proskauer.

Tacke, *Lagerungsverhältnisse und Bedeutung der Mineralstoffe der Torfmoore.* Vf. begleitet ein von ihm gegebenes Referat über eine Arbeit von H. Krause (**92**. I. 396) mit einigen kritischen Bemerkungen. Zu Gesetzen über das Vorkommen u. die Lagerungsverhältnisse der Mineralstoffe im vorliegenden Falle zu gelangen, ist schwierig, da ein Moor von stark wechselnder Zus. und mit verschiedenartigen Zuflüssen zur Unters. benutzt wurde. Die dadurch bewirkten Zufälligkeiten müssen notwendig die etwa auftretenden Gesetzmäſsigkeiten mehr oder weniger verwischen. Das Verf. Krause's, durch Aussonderung gewisser accessorischer Bestandteile bei

der Berechnung ein deutlicheres Bild von der Zus. zu gewinnen, ist nicht frei von Willkürlichkeit. Viel eher wird sich ein Bild der Gesetzmäfsigkeit in der Lagerung der Mineralstoffe in Mooren gewinnen lassen, wenn zu dieser Unters. Moorbildungen gewählt werden, bei denen Vorgänge, wie die oben angedeuteten, möglichst ausgeschlossen sind, also Partien ausgedehnter Moorflächen, bei denen alle in Betracht zu ziehenden Verhältnisse, insbesondere die Wasser- und Untergrundverhältnisse, denkbar gleich sind. Betreffs der Charakterisierung des untersuchten Moores bemerkt TACKE, dafs dasselbe nach der von der Moorversuchsstation auf Grund zahlreicher Analysen aufgestellten Unterscheidung der verschiedenen Moorbildungen durchaus nicht, wie KRAUSE anzunehmen scheint, den ausgesprochenen Hochmoorbildungen, sondern zum grofsen Teile den kalkreichen Niederungsmooren, in einzelnen Teilen den sogen. Übergangsmooren zuzurechnen ist, die in ihrer Zus. zwischen den kalkarmen Heidemoostorfmooren u. den kalkreichen Niederungsmooren stehen, in anderen Teilen aber den anmoorigen Bildungen angehört. Übrigens deutet hierauf schon im allgemeinen die für Niederungsmoore typische Flora hin. (BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 228—32. April.) SACHSSE.

Tacke, *Die Beschaffenheit des Kendlmühlfilz.* Vf. begleitet auch die über dieses Moor von GUNDLACH ausgeführte Arbeit (**92**. II. 1076) mit einigen Bemerkungen. Das Kendlmühlfilz bietet eine bessere Grundlage für die Beantwortung der Frage nach der Lagerung der Mineralstoffe. TACKE hält es für sehr wahrscheinlich, dafs die tieferen Lagen des Kendlmühlfilz, wenigstens bis zu einer bestimmten Höhe des nach Süden ansteigenden Hanges entweder aus ausgesprochenen Niederungsmooren oder aus Übergangsmooren bestehen, über denen vielleicht von Süd nach Nord fortschreitend ein Hochmoor aufgewachsen ist. Aufserordentlich wertvoll würde eine botanische mikroskopische Unters. verschiedener Moorprofile bis zum Untergrunde in Verb. mit der chemischen Analyse gewesen sein. Die untere Grenze des von der Moorversuchsstation für Wiesen- oder Niederungsmoore angenommenen Kalkgehaltes liegt bei 2,5% Kalk in der vollkommen trocken gedachten Substanz des Moores, frei von zufälligen Bestandteilen. Demnach sind die unteren Schichten eines vom Vf. angezogenen Profils mit über 2,5 und 3% CaO auch in chemischer Beziehung ausgesprochene Niederungsmoore. (BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 232—36. April.) SACHSSE.

Rud. Aderhold, *Krankheit der Aprikosenbäume.* In der Gemeinde Mombach bei Mainz werden die Aprikosenbäume seit Jahren von einer eigentümlichen Krankheit befallen, die allmählich die ganzen Kulturen zu vernichten droht. Die Krankheit beginnt mit dem Absterben der Blätter vom Rande her (Blattranddürre), das nach und nach fortschreitend das ganze Blatt vernichtet. Nach den Unterss. des Vf. handelt es sich hier wesentlich um eine durch Mangel an Ernährung mit Stickstoff hervorgerufene Krankheit, die übrigen Erscheinungen (Auftreten von Pilzen) sind sekundär. Es ist also nötig, den Boden mit Stickstoff zu versorgen, wobei freilich wegen der grofsen Durchlässigkeit des dortigen Sandbodens eine Düngung mit ll. Nitraten nur einen zweifelhaften Gewinn verspricht. Vielleicht kommt man eher zum Ziele, wenn man durch Pflanzen selbst eine Anreicherung des Bodens an Stickstoff herbeiführt, d. h. durch Gründüngung mit Leguminosen. (Landw. Jahrbb. **32**. 435—66. 15/5.) SACHSSE.

M. Maercker, *Anwendung der Kalisalze für den Anbau der Zuckerrüben in dem nematodenführenden Lehmboden.* Die bisherigen Erfahrungen mit Kalisalzen in Rübenwirtschaften hatten gelehrt, dafs nicht eine Erhöhung des Ertrages, wohl aber eine Verschlechterung der Qualität der Zuckerrübe dadurch eintrat. Auch gegen die akute Form der Rübenmüdigkeit haben sich die Kalisalze als unwirksam erwiesen. Die Ursache derselben ist die Nematode, und durch die Anwendung von Kalisalzen

wurde dieselbe nicht vernichtet, womit natürlich auch die Rübenmüdigkeit nicht verschwinden konnte. Erst neuerdings hat die Frage der Anwendung der Kalisalze für den Anbau der Zuckerrübe eine andere Gestalt angenommen, seitdem Verbesserungen eintraten in dem Zuckergehalte der Rübe durch die erfolgreichen züchterischen Bestrebungen, die die Rübe unempfindlich gegen die Einflüsse der Düngung gemacht haben. Die neueren Rübensorten vertragen offenbar gröfsere Mengen von Nebensalzen, und man kann unter diesen Umständen ohne gröfsere Besorgnis zu einer intensiveren Anwendung der Kalisalze schreiten.

Vf. teilt nun in dieser Beziehung einen von SCHÄPER veranlafsten Vers. auf einem Felde mit, das trotz bester Beschaffenheit und Behandlung im Jahre 1886 nur 120 Zentner Rüben ergeben hatte. Mit der Düngung von 10 Zentnern Kainit im Herbst 1890 und einer wiederholten ebenso grofsen Gabe im Frühjahre wurden aber 1891 auf diesem rübenmüden Felde 153 Ztr. Zuckerrüben geerntet, mit 14,8% Zucker in der Rübe und einem Quotienten von 87,1. Der Zuckergehalt der im Herbst und Frühjahr mit je 10 Ztr. Kainit gedüngten Rüben war sogar um 0,6% höher, als derjenige der Rüben, welche nur im Herbste 10 Ztr. und im Frühjahre keinen Kainit erhalten hatten. Dies ist indes nicht so aufzufassen, als ob die starke Kalidüngung zur Beseitigung der Rübenmüdigkeit beigetragen hätte. Im Gegenteil waren die Nematoden an den mit 20 Ztr. Kainit gedüngten Rüben nach wie vor vorhanden, der Vers. beweist aber, dafs die verfeinerten Rübensorten der neueren Zeit eine weit gröfsere Menge von chlohaltigen Düngemitteln vertragen können, als man bis jetzt geglaubt hat. Dafs die Kalisalze kein Heilmittel für die Nematode sind, geht aus allen Erfahrungen hervor, denn die mit Kalisalzen gedüngten Rüben haben ebenso viel Nematoden gehabt, als die ohne Kalisalze gedüngten. Es wäre aber ein grofser Vorteil, wenn die Rüben durch die grofsen Aufwendungen von Kalisalzen zu einem längeren und üppigeren Wachstum gebracht werden könnten, und sie dadurch gegen Nematoden widerstandsfähiger würden. (Deutsche Landwirtsch. Presse 1892. Nr. 23; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 291—94. Mai.) SACHSSE.

Otto Pitsch, *Versuche zur Entscheidung der Frage, ob salpetersaure Salze für die Entwicklung der landwirtschaftlichen Kulturgewächse unentbehrlich sind.* Bezüglich der Ausführung der Verss. verweist Vf. auf seine frühere Arbeit (**87**. 1433), von der die gegenwärtige die Fortsetzung bildet. Das wesentliche der Verss. liegt darin, dafs die Salpeterbildung in dem Boden durch Sterilisierung desselben unmöglich gemacht war, und der Erde stets vor der Düngung die gesamte N-Menge, die darin in Form von Salpetersäure enthalten war, entzogen wurde, so dafs die als Düngung in den Boden gebrachten Ammoniaksalze auch solche bleiben mufsten, u. die Pflanze lediglich für ihre N-Aufnahme auf Ammoniaksalze angewiesen war. Die Pflanzen aller angebauten Kulturgewächse: Winterweizen, Wintergerste, Sommergerste, Hafer, Zuckerrüben, Pferdebohnen haben sich normal auch dann entwickelt, wenn der Boden, worin sie wuchsen, während der ganzen Vegetationszeit vollkommen frei von Salpetersäure war. Die Gröfse der Ernte war im Vergleich zu der von Pflanzen, die im Boden Salpetersäure fanden, sehr verschieden, in den meisten Jahren aber sehr erheblich geringer. Wahrscheinlich würde auf freiem Felde der Ertragsunterschied noch gröfser gewesen sein, weil die Pflanzen in den Kulturgefäfsen zu jeder Zeit über ausreichende Mengen W. verfügen konnten. Ein Unterschied der Wirkung verschiedener Ammoniakverbb. (phosphorsaures u. schwefelsaures Ammoniak) war nicht wahrzunehmen. Weiter hat es auch den Anschein, als ob verschiedene Pflanzen sich gegen den Ammoniakstickstoff etwas verschieden verhalten. Besonders beim Hafer war der Unterschied zwischen den Salpeter- und Ammoniakpflanzen stets sehr grofs.

Stickstoff hat in der Form von Salpeter sehr viel vorteilhafter gewirkt, als in der Form von Ammoniak oder einer anderen etwa im Boden vorhandenen Verb.

Diese vorteilhafte Wirkung trat bei allen Pflanzen, auch bei den Bohnen, ein, mit Ausnahme von Winterweizen. Die Ursache dieses abweichenden Verhaltens ist nicht bekannt. Die günstigere Wirkung des Salpeterstickstoffs macht sich in jedem Entwicklungsstadium, u. zwar unmittelbar nach der Düngung geltend. Die mit Salpeter gedüngten Getreidepflanzen waren stets früher reif, als die mit Ammoniak gedüngten. Bei den Zuckerrüben hat man eine ähnliche Thatsache, nämlich, dafs der Zuckergehalt der mit Salpeter gedüngten Pflanzen stets ein in der Regel sehr viel höherer war, als bei den mit Ammoniak gedüngten Pflanzen. Die Ernährung der Pflanzen mit Salpeter in ihrer ersten Wachstumszeit hat somit auf den Zuckergehalt der Rüben sehr günstig gewirkt. (Landw. Vers.-Stat. **42**. 1—95. 5/6.) SACHSSE.

Flaminio Bracci, *Bessere Verwendung der Olivenschalen.* Nachdem die Oliven zur Gewinnung des Öles mehrfach gepreſst worden sind, werden sie nochmals mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Die dann bleibenden Reste werden entweder verbrannt oder bleiben ungenützt. Vf. weist nun darauf hin, dafs es sehr unwirtschaftlich sei, die mit Schwefelkohlenstoff erschöpften Schalen zu verbrennen oder ungenützt zu lassen, weil sie sich mit Vorteil als Futter verwerten lassen. (Staz. **24**. 236—44. März.) SACHSSE.

B. Schulze, *Die Entbitterung der Lupinen.* Die bekannten Methoden zur Entbitterung von KELLNER, SOLTSIEN u. a. werden in der Praxis häufig nicht benutzt, weil sie einen gröſseren Apparat voraussetzen. Man arbeitet deshalb viel nach abgekürzten Methoden, wie z. B. das Gären der Lupinen mit Sauerteig und einfaches Auswaschen mit Wasser, die Auslaugung der Lupinen mit fliefsendem Wasser, wozu manche kaltes, andere warmes W. verwenden. Es ist nun eine wichtige Frage, wie hoch sich im Wirtschaftsbetriebe bei der Entbitterung der Lupinen nach den verschiedenen landesüblichen Methoden die Verluste an Nährstoffen belaufen, namentlich dann, wenn nicht nach bekannten bereits geprüften Methoden entbittert wird. Vf. hat zunächst fünf nach verschiedenen Methoden in der Praxis entbitterte Lupinen untersucht und gefunden, dafs die Verluste zwischen 13% bei der Entbitterung ganzer Lupinen und 38,3% bei der Entbitterung geschrotener Lupinen schwankten. Vf. warnt davor, die Lupinen mehrere Tage mit fliefsendem, warmem W. auszulaugen oder dieselben überhaupt im geschrotenen Zustande zu entbittern. In diesem Falle wird sicherlich auch mechanisches Fortreifsen der beim Schroten in feineres Mehl verwandelten Teilchen stattfinden können, und bei Anwendung von warmem W. kann beginnende Keimung oder Fäulnis eine Rolle spielen.

Neuerdings hat SALISCH-POSTEL ein einfaches Entbitterungsverfahren empfohlen, wonach man die Lupinen in Körben einfach einige Tage in k., fliefsendes W. stellt, oder sie in Fässern einquellt und unter öfterem Wasserwechsel darin längere Zeit liegen läfst. Vf. hat nun diese Methode auf ihre Leistungsfähigkeit in der Beseitigung der Bitterstoffe und der dabei eintretenden Verluste geprüft und ist zu günstigem Resultate gelangt. Diese einfachen Methoden werden gerade in kleineren Wirtschaften, wo man vor umständlicheren Entbitterungsmethoden zurückscheut, sehr wohl geeignet sein, ein hinlänglich von Bitterstoffen befreites Futter zu liefern und dadurch diesen die Vorteile der billigen Fütterung mit Lupinen in höherem Mafse gewähren, als manches andere Entbitterungsverfahren. Vf. giebt zur Ausführung des Verfahrens zum Schlusse kurz noch einige Vorschriften. (Der Landwirt 1892. 203; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 240—44. April.) SACHSSE.

Böttcher, *Kleefütterung.* Die Frage, ob es rationeller ist, den Klee im grünen oder getrockneten Zustande zu verfüttern ist schon vielfach erörtert, und man hat in neuerer Zeit die ausschliefsliche Trockenfütterung wiederholt empfohlen. Obgleich die Grünfütterung des Klees im Sommer gegenüber der Trockenfütterung besonders beim Milchvieh manche Vorteile bietet, so hat dieselbe auch manche Nachteile, wie

Ungleichmäfsigkeit, gröfsere Verschwendung des Futters etc. Die Ungleichmäfsigkeit des Futters kommt dadurch zu stande, dafs der Gehalt des Grünklees an Trockensubstanz und auch an einzelnen Nährstoffen je nach dem Alter des Klees ein sehr verschiedener ist, womit sich dessen Futterwert ändert. Durch Verss. Kühn's in Möckern ist nachgewiesen worden, dafs auch die Verdaulichkeit des Klees in den verschiedenen Wachstumsperioden sich fortwährend ändert, und dafs derselbe um so verdaulicher ist, je jünger er ist. Es ist daher am vorteilhaftesten, den Klee zu mähen und zu verfüttern, wenn er in voller Blüte steht, weil die Verdaulichkeit nach der Blüte stark herabgesetzt wird. Da der junge Klee ferner ein sehr proteïnreiches Futter ist, so würde eine grofse Verschwendung mit den N-haltigen Stoffen getrieben werden. Es ist daher unbedingt nötig, dafs neben dem jungen Klee noch ein weniger proteïnreiches Futter verabreicht wird, z. B. gutes Futterstroh, damit das Nährstoffverhältnis erweitert wird. Wird dagegen der Klee älter und infolgedessen an Protein immer ärmer, so kann schliefslich der Fall eintreten, dafs in der Futtermenge zu wenig Proteïn ist. In solchen Fällen mufs der rationell fütternde Landwirt dann ein proteïnreicheres Kraftfutter zugeben. Bei einiger Umsicht werden sich also alle Nachteile, die man der Grünfütterung des Klees zuschreibt, mehr oder weniger vermeiden lassen, so dafs es auch bei dieser den Geschmack der Butter günstig beeinflussenden Fütterungsweise möglich wird, eine gleichmäfsige Produktion und eine möglichst hohe Ausnutzung des Futters zu erzielen.

Was die Trockenfütterung des Klees anlangt, so verdient diese insofern den Vorzug, als die Ungleichmäfsigkeiten des Futters wegfallen, und keine Verschwendung an einzelnen Nährstoffen stattfindet, da der Trockenklee in bestimmt abzumessenden Quantitäten verfüttert und deshalb ein stets gleichmäfsig und rationell zusammengesetztes Futter verabreicht werden kann. Doch hat man auch bei der Trockenfütterung mit grofsen Schwierigkeiten zu kämpfen, und zwar mit den Verlusten und Schwierigkeiten, welche beim Heumachen des Klees eintreten. Könnte man aus dem grünen Klee, unabhängig von ungünstigen Witterungsverhältnissen, gleichmäfsig gutes Kleeheu bereiten, das keine oder nur geringe Verluste erlitte, so wäre die Trockenfütterung sowohl im Sommer als auch im Winter unbedingt empfehlenswert u. verdiente entschieden der Grünfütterung vorgezogen zu werden. Da dies nicht der Fall ist, so werden die meisten Landwirte gut thun, einem Teil ihrer Kleeernte im Sommer im grünen Zustande zu verfüttern, sobald dies in zweckentsprechender Weise geschieht. (Sächs. Landw. Zeitschr. 1892; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 250—54. April.)
Sachsse.

Hugo Kaull, *Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch bei gebrochenem Melken.* In der Beschaffenheit der Melkproben, die im Verlaufe einer Melkung gesondert aufgefangen werden, zeigen sich bedeutende Unterschiede. Es zeigt sich, dafs die dem Euter zuerst entzogene Milch von wss. Aussehen und sehr rahmarm ist im Vergleich zu der zuletzt gewonnenen äufserst fettreichen Milch. Vf. hat auf Veranlassung von Kirchner diese Verhältnisse untersucht und teilt seine Resultate mit, aus denen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Forscher das regelmäfsige Ansteigen des Fettgehaltes von der ersten bis zur letzten Probe hervorgeht, wobei auch eine vollkommene Regelmäfsigkeit der Beziehungen zwischen dem Steigen des Fettgehaltes und dem Sinken der Menge jedes der übrigen Milchbestandteile klar zu erkennen ist. (Ber. aus dem physiol. Lab. u. der Versuchsanstalt des landw. Inst. Halle, 8. Heft. 1—20; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 301—5. Mai.) Sachsse.

Louis Graffenberger, *Ist bei der Fütterung trächtiger Tiere die Beigabe von neutralem phosphorsauren Kalk zu normal beschaffenem Futter für die Nachkommen derselben von Nutzen?* Da sowohl Resorption von Calciumphosphat stattfindet, als auch Austausch resorbierter Stoffe zwischen dem Organismus der Mutter und des

Fötus erwiesen ist, so hat Vf. einige Verss. über die eingangs erwähnte Frage an Kaninchen angestellt. Der aus vier Jungen bestehende Wurf eines Kaninchens wurde nach 8 Tagen durch Chloroformnarkose getötet und analysiert. Die Mutter wurde dann mit demselben Männchen wie zuvor zusammengebracht und mit demselben Futter, aber unter Beigabe von Calciumphosphat gefüttert. Die dann geborenen Jungen wurden noch 8 Tage bei dem immer noch mit Calciumphosphat gefütterten Muttertiere gelassen, dann ebenfalls getötet und analysiert. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate der Analysen der ohne und mit Kalk gefütterten Tiere.

	des gesamten Wurfes		des einzelnen Durchschnittstieres				
	Gewicht	Fettgehalt	Trockengewicht	Fettgehalt	Asche	CaO	P
ohne . .	736,1 g	51,81 g	32,76 g	12,95 g	17,45%	6,61%	3,31%
mit . . .	569,4 g	38,17 g	20,45 g	7,63 g	16,91%	6,46%	3,21%

Da alle Zahlen bei den mit Beigabe von Ca-Phosphat erzielten Wurfe kleiner sind, so mufs man schliefsen, dafs eine Beigabe von neutralem Ca-Phosphat zu dem sonst normal beschaffenen Futter des trächtigen Tieres für die kräftigere Entw. der Nachkommen ohne nachweisbaren Nutzen ist. (J. Landw. **41**. 57—64. 9/6. Breslau. Tierchem. Inst. der Univ.) SACHSSE.

A. Günther, A. Heinemann, J. B. Lindsay und **F. Lehmann**, *Die Verdaulichkeit von Reisigfutterstoffen.* Es kamen drei verschiedene Reisigarten zur Unters., ein Buchenreisig, ein Akazienreisig und ein Pappelreisig. Das Buchenreisig bestand teilweise aus älteren Zweigen, während die Akazienzweige jüngeren Alters waren. Beide Präparate wurden mit Hilfe von Maschinen zerquetscht und gelangten im übrigen ohne weitere Zubereitung zur Unters. Das dritte Futtermittel bestand aus jungen Espentrieben mit Laub, welche im Juni geschnitten waren. Die drei Reisigarten hatten in der Trockensubstanz folgende Zus.:

	Rohprotein	Rohfett	Rohfaser	N-frei
Buchenreisig	4,69	1,85	45,55	44,85
Pappelreisig	7,81	3,36	39,80	45,25
Akazienreisig . . .	11,25	1,90	36,00	46,71

Der Vers. wurde an Hammeln des Leineschlags angestellt. Die gewonnenen Verdauungskoeffizienten für die drei Reisigarten beantworten die Frage nach dem Nährwert dieser Futtermittel in ausreichender Weise. Während das beste derselben, das Akazienreisig, in seiner chemischen Zus. eine Ähnlichkeit mit mittlerem Wiesenheu zeigte, erreichte seine Verdaulichkeit die einer Heuart noch nicht. Allerdings war die Ausnutzung des Rohproteïns in beiden Futterstoffen dieselbe, allein Fett, Rohfaser und N-freie Extraktstoffe blieben weit hinter dem Wiesenheu zurück. Das Pappelreisig hatte mit Ausnahme von Rohprotein höhere Ausnutzungskoeffizienten als Akazienreisig. Es macht sich hier wohl geltend, dafs das Laub vollständig zum Verzehr gelangte, während laubfreie Zweige eine sehr niedrige Verdaulichkeit besitzen müssen. In überraschender Weise macht sich das beim Buchenreisig geltend. Hier hatte man es bestimmt mit einem laubfreien und wahrscheinlich aus teilweise älteren Zweigen hergestellten Präparate zu thun. Die Ausnutzung der Nährstoffgruppen im Buchenreisig ist eine so niedrige, dafs jede Aussicht auf seine Verwendung als Futtermittel verschwindet, auch wenn man das untersuchte Präparat als ein besonders schlechtes ansehen will.

Je jünger die Zweige, um so höher ist ihre Verdaulichkeit, und sie erreicht das Maximum, wenn die Zweige belaubt sind, denn die Blätter sind leichter verdaulich

als irgend ein Stammteil. Für den Anbau der proteïnreichen Akazie für Futterzwecke ergiebt sich hieraus die Regel, dafs nur junge Triebe, wenn möglich mit dem Laube zur Fütterung gelangen sollten, möglich, dafs man dann den Wert von mittlerem Wiesenheu erreicht. Das ganze bei der Holzgewinnung im Laufe des Winters abfallende Reisigholz als Futterstoff zu verwerten, ist ausgeschlossen, und eine Zubereitung durch Quetschen und Fermentieren dürfte eher schädlich, als nützlich sein. (J. Landw. **41**. 65—83. 9/6.) SACHSSE.

F. Friis, P. V. F. Petersen und **V. Storch**, *Fütterungsversuche mit Schweinen.* Die Verss. bezwecken die Feststellung des Futterwertes der Weizenkleie im Vergleiche mit Getreide und des Futterwertes der Runkelrüben mit verschiedenem Zucker- und Trockensubstanzgehalte im Vergleich mit Getreide, alles in Verb. mit Molkereiabfall (Buttermilch, Magermilch und Molken) dargereicht. Die Weizenkleie zeigte, wie bei früheren Verss. auch die Roggenkleie, einen nicht unbedeutend geringeren Futterwert für Schweine als Getreide. Bei Rübenfutter liefs sich im Durchschnitt ein vollständiger Ersatz des Getreides erreichen. Die Beurteilung beim Schlachten ergab, dafs die Weizenkleie im Vergleich mit dem Getreide ein Produkt von geringerer Qualität gab und ferner einen gröfseren Schlachtverlust verursachte. Die Rüben zeigten etwas gröfsere Weichheit des Specks als das Getreide, doch deuteten beide Resultate auf eine gute Qualität des Specks. (26. Beretning fra den Kgl. Veterinär- and Landbohojskoles Lab. Kjöbenhavn 1892 1—100; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 306—14. Mai.) SACHSSE.

Patente.

J. Price, London, *Behandlung von Abwässern.* Man versetzt die Abwässer mit einem Brei, bestehend aus 2 Teilen Kaliumpermanganat, 1 Teil H_2SO_4, 13 Teilen Gips oder Kaolin und 64 Teilen W. Die Abwässer werden dadurch desinfiziert, geruchlos gemacht, geklärt, u. der Schlamm verliert nichts von seinem Düngewert. (EP. 6211. 31/3. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 371. April.) BODL.

F. Hurter, Liverpool, *Verbesserungen in der Fabrikation von Bleichkalk.* Es erweist sich beim Darstellen von Chlorkalk nach dem Verf. von DEACON oft als Übelstand, dafs die Temperatur der Apparate im Sommer zu heifs, im Winter zu kalt ist. Um dies zu vermeiden, kühlt oder erwärmt man das Chlorgas in den Leitungsröhren oder durch Verwendung gekühlter oder erwärmter H_2SO_4 zum Trocknen desselben. (EP. 7393. 19/4. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 354. April.) BODL.

B. Redwood, London, **F. Clowes**, Nottingham, und **S. Waters**, London, *Verbesserungen im Nachweis und der Bestimmung von brennbaren Gasen oder Dämpfen in der Luft und Apparate für diesen Zweck.* Der Patentanspruch wird auf eine Sicherheitslampe, die mit komprimiertem Wasserstoff gespeist wird, erhoben. Dieselbe, sowie ihre Anwendung ist von CLOWES (**92**. II. 21. 193) beschrieben worden. (EP. 187. 4/1. 93.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 375. April.) BODL.

C. R. Cowens, Trimdon Grange, Durham, *Verbesserung im Brennen von Kalkstein, Eisenstein oder ähnlichen Stoffen.* Man brennt mit Generatorgas und wärmt die zur Verbrennung des Gases nötige Luft durch den heifsen Kalk vor. Dabei kann man billigeres Brennmaterial verwenden u. vermeidet die Verunreinigung des Kalkes durch die Asche. (EP. 3079. 17/2. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 354. April.) BODL.

S. Ziani de Ferranti, Hampstead, u. **J. R. Noad**, Eeast Ham, *Verbesserungen in der Fabrikation von Bleiweifs und Chromfarben.* Mit Elektroden aus Blei elektrolysiert man Lsgg. von Ammoniumacetat, wobei NH_3 und Bleiacetat entstehen.

Das NH_3 wird in Carbonat verwandelt und dieses mit Bleiacetatlsg. vermischt, wobei Bleiweifs fällt und Ammoniumacetat regeneriert wird. Spuren von Blei, die in der Lsg. bleiben, werden durch Chromsäure ausgefällt, wobei Chromgelb entsteht. Statt des Ammoniumacetats kann man auch Acetat oder Nitrat von Natrium oder Kalium anwenden. (EP. 6009. 28/3. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 363. April.) BODL.

T. Twynam, Chiswick, London, *Verbesserungen in der Fabrikation von Eisen und Stahl.* Um Gufseisen, welches reich an Silicium, arm an Phosphor ist, für den basischen Bessemerprozefs geeignet zu machen, fügt man zum Metall basische Schlacke, wobei das Silicium die Phosphorsäure reduziert und als Kieselsäure in die Schlacke, und Phosphor aus dieser in das Eisen tritt. Nimmt man den Zusatz im Konverter vor, so mufs die viel Kieselsäure enthaltene Schlacke, welche zuerst entsteht, abgelassen werden, ehe man weiter bläst. (EP. 6612. 6/4. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 360. April.) BODL.

J. W. Sutton, Brisbane, Queensland, *Verbesserungen in der Abscheidung von Gold aus der Lösung des Chlorids.* Um fein verteiltes, suspendiertes Gold aus einer Fl. abzuscheiden, behandelt man dieselbe mit Mineralöl. So fügt man z. B. zu einer Lsg. des Chlorids gesättigte Boraxlsg. oder eine 50%ige Alkalilsg. und einen KW-stoff, schüttelt, giebt Ferrosulfat hinzu, schüttelt und läfst absetzen. Das Gold und die ausgefällten Eisenoxyde steigen mit dem Öl an die Oberfläche und werden mit diesem abgehoben. Dann l. man die Eisenoxyde in H_2SO_4, hebt die das Gold mit sich führende Ölschicht ab und filtriert sie. (EP. 24 144. 31/12. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 361. April.) BODL.

The London Metallurgical Company. Lim. und S. O. Cowper-Coles, London, *Verbesserungen in der Bekleidung von Gegenständen mit einer neuen Legierung auf galvanischem Wege.* Durch Elektrolyse einer die Doppelcyanide von Kadmium und Kalium und Silber und Kalium enthaltenden Lsg. stellt man auf metallenen Gegenständen einen Überzug her, der 25—90% Kadmium und 75—10% Silber enthält. Als Anode dient eine Legierung von Silber und Kadmium von der gewünschten Zus. (EP. 1391. 23/1. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 362. April.) BODL.

R. H. Pickles, Marple, Cheshire, *Verbesserung in Aluminium-, Eisen- und Chrombeizen.* Man stellt durch Vermischung von Kalkmilch mit Zucker, Sirup und Glykose Zuckerkalk her und erhält aus diesem durch Zusatz der Sulfate der Metalle die Beizen. Wendet man basische Salze an, so erhält man basische Beizen. Die Anwendung dieser Beizen soll eine Ersparnis an Farbstoff bewirken, indem eine Mischung des Aluminiumsaccharats mit Acetat gestattet, 25—33% Alizarin weniger für die gleiche Stärke der Farbe anzuwenden als beim Beizen mit Acetat allein. Ferner sind die Beizen von teerigen und bituminösen Substanzen frei, und sie sind billiger als die Acetate und Sulfoacetate. (EP. 5197. 16/3. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 352. April.) BODL.

E. Hermite, E. J. Paterson und **C. F. Cooper**, Dalston, *Verbesserung im Bleichen von Textil- und Papierstoff im Vakuum.* Beim Bleichen mit einer elektrolytischen Lsg. von Chlormagnesium oder von Chlornatrium und Chlormagnesium im Vakuum werden die gebleichten Stoffe weniger angegriffen als durch Chlorkalk. (EP. 6162. 30/3. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 352. April.) BODL.

Read, Holliday und Söhne und **L. G. Paul**, Huddersfield, *Anwendung von Nitrosoverbindungen für die Färbung tierischer Faser.* Anstatt zur Herstellung der Lacke aus Ferrosalzen und Nitrosoverbb. erst mit Ferrosulfat zu beizen und mit dem Nitrosokörper auszufärben, wendet man beide Stoffe zusammen unter Zufügung von Oxalsäure an. Man mischt z. B. 50 Teile Dinitrosodioxynaphtalin (30%ige Paste) mit 23 Teilen fein gepulvertem Ferrosulfat und etwas W. und giebt die Paste nebst ein Zwölftel ihres Gewichtes an Oxalsäure zum Farbbade. (EP. 6252. 31/3. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 352. April.) BODL.

W. Belton, Shrewsbury, u. **G. E.** u. **A. R. Davis**, Manchester, *Verbesserungen in der Reinigung von Leuchtgas und in der Gewinnung von Stoffen aus demselben.* Man leitet das Leuchtgas über eine Lsg. von Natriumcarbonat oder Ätznatron und gewinnt aus der Lsg. NH_3 u. H_2S durch Dest., das unverbrauchte Natriumcarbonat

durch Krystallisation und aus der Mutterlauge Hyposulfite, Rhodanid, Cyanid etc. (EP. 6062. 29/3. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 348. April.) BODL.

I. Roos, Frankfurt a. M., *Kondensation von as-Methylphenylhydrazin mit Salicylaldehyd.* as-Methylphenylhydrazin, $\left(\begin{matrix}C_6H_5.N.NH_2\\ CH_3\end{matrix}\right)$ und Salicylaldehyd werden entweder direkt oder in einem Lösungsmittel gelöst mit oder ohne Zufuhr äufserer Wärme auf einander zur Einw. gebracht. Unter Austritt von einem Mol. W. bildet sich das Salicylaldehyd-as-Methylphenylhydrazon, $\left(\begin{matrix}C_6H_5.N.N:CH.C_6H_4OH\\ CH_3\end{matrix}\right)$. Dieses schmilzt bei 72°, ist in A., Bzl., Lg. etc. l. Es dient zu therapeutischen Zwecken. (Patentbl. **14**. 504. DRP. 68 176. 28/7. 91.)

Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, Berlin, *Darstellung von Piperazin.* Dinatriumglykolat und Säurederivate des Äthylendiamins (Diacetyl-, Oxalyl-, Dibenzoyläthylendiamin, Äthylenmethan oder Äthylenharnstoff) werden am besten unter Luftabschlufs auf 250—350° erhitzt:

$$C_2H_4(ONa)_2 + C_2H_4(N.OCR')_2 = (C_2H_4NH)_2 + 2R'COONa.$$

Das Piperazin wird aus dem Reaktionsprod. mit Wasserdampf destilliert u. aus dem Destillat auf bekannte Weise gewonnen. (Patentbl. **14**. 475. DRP. 67 811. 13/7. 92.)

J. D. Riedel, Berlin, *Darstellung der p-Amidobenzoësäureester des Guajakols und Eugenols, sowie der Acetylderivate dieser Ester.* Guajakol, bezw. Eugenol od. Alkali- oder Erdalkalisalze derselben werden mit *p*-Nitrobenzoylchlorid oder *p*-Nitrobenzoësäureanhydrid behandelt, oder man läfst auf ein Gemisch der Phenole, bezw. deren Alkalisalze mit *p*-Nitrobenzoësäure oder deren Salzen Kohlenoxychlorid oder, unter Benutzung der in den Patenten Nr. 38 973 und 43 713 bezeichneten Verfahren Phosphorpentachlorid, bezw. Phosphoroxychlorid oder Sulfurylchlorid oder saure schwefelsaure Alkalien einwirken. Die solcherart gewonnenen *p*-Nitrobenzoësäureester sind schwach gelb gefärbte und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Körper. Das *p*-Nitrobenzoylguajacol schm. bei 101—102°, das *p*-Nitrobenzoyleugenol bei 86,5°. Durch Reduktion liefert sie das bei 145° schm. *p*-Amidobenzoylguajakol, bezw. das bei 156° schm. *p*-Amidobenzoyleugknol. Die entsprechenden Acetylverbindungen schm. bei 179°, bezw. bei 160—161°. Diese sind gleich den nicht acetylierten Amidoverbindungen im Organismus leicht spaltbar und besitzen wertvolle therapeutische Eigenschaften. (Patentbl. **14**. 430. DRP. 67 923. 2/8. 91.)

M. v. Nencki, Bern, und **F. v. Heyden Nachf.**, Radebeul bei Dresden, *Neuerung in der Darstellung von Salolen.* Die salicylsauren Salze des Isobutylphenols (F. 66—68°), Isoamylphenols (F. 76—78°), Benzylphenols (F. 102°), o-Thiokresols (F. 36°) und Kreosots (flüssig), die zimmtsauren Salze des Eugenols (F. 90°) und Kreosots (von wechselndem F.), sowie benzoësaures Kreosot (flüssig) werden aus den betreffenden Säuren und Phenolen, bezw. deren Salzen nach den in den Patentschriften Nr. 38 973, 43 713, 46 756 und 57 941 beschriebenen Verf. mittels Phosphorchloride, Phosphoroxychlorid, Sulfurylchlorid, Chlorkohlenoxyd u. saurer oder mehrfach schwefelsaurer Alkalien oder aus den betreffenden Phenolen durch schon vorher fertig gebildetes Chlorid oder Anhydrid der Benzoësäure, bezw. Zimmtsäure hergestellt. (Patentbl. **14**. 475. DRP. 68 111. 25/2. 91. — IV. Zus.-Pat. zu 38 973. 23/4. 86.; C. **87**. 738. u. III. Zus.-Pat. zu 57 941.; C. **92**. I. 191.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von 1-p-Äthoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon.* Nach dem Hauptpatent Nr. 32 277, sowie nach dem Zusatzpatent Nr. 59 126 wird durch Einw. von p-Äthoxyphenolhydrazin auf Acetondicarbonsäure p-Äthoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure dargestellt und diese durch Abspaltung von Kohlensäure (bei 164°) in p-Äthoxyphenylmethylpyrazolon übergeführt. Dieses schmilzt bei 147° u. liefert durch Methylierung p-Äthoxyantipyrin. (Patentbl. **14**. 475. DRP. 68 159. 25/5. 92. — II. Zus.-Pat. zu 32 277. 25/11. 84. u. I. Zus.-Pat. zu 59 126; C. **92**. I. 469.)

Schlufs der Redaktion: den 27. Juni 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. No. 3. 19. Juli.

Apparate.

G. Barthel, *Dochtloser Benzinbrenner.* Der **92**. II. 436 beschriebene Spiritusbrenner ist für Benzinheizung abgeändert. Der Brenner hat einen Heizeffekt von zwei Bunsenbrennern, bei völlig geöffneter Regulierschraube schmilzt er 0,3 mm starken Eisendraht u. 0,1 mm starken Platindraht. Benzinverbrauch bei 10 cm hoher Flamme 40 g per Stunde, bei 20 cm Flamme 135 g. In Pausen von 2—6 Stunden mufs das Benzin mittels des Gummiballons nach dem Brennerteil getrieben werden. Bezugsquelle GUSTAV BARTHEL Dresden A., Blasewitzerstrafse 37 c. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1179—80. 29/5. [6/5.].) WAGNER.

L. Carcano, *Neue Modifikation des Soxhlet'schen Extraktionsapparates* (Fig. 9 S. 130). Die weitere Glasröhre hat eine Länge von ca. 20 cm u. ca. 4 cm Durchmesser, sie ist unten geschlossen und mit einer engeren Röhre verbunden. Beide Röhren stehen durch ein seitliches Rohr mit einander in Verb. Durch den geschlossenen Boden des weiten Rohres hindurch führt in wenig Millimetern Abstand von den Wandungen das oben schief abgeschnittene Heberrohr, über das eine kleine Glasglocke von etwas weiterem Durchmesser gestülpt ist. Sobald der Ä. den Gipfel der kleinen Glasglocke erreicht, tritt der Heber in Thätigkeit. (Staz. sperim agric. ital. **24**. 234—35. März.) SACHSSE.

A. Mahlke, *Ein Thermostat für Temperaturen zwischen 50 u. 300 Grad.* Der App. ist unter Leitung von FRANC VON LIECHTENSTEIN in der Werkstatt der Phys.-Techn.-Reichsanstalt hergestellt worden. Für den Entwurf desselben waren folgende Absichten mafsgebend: 1. Das Flüssigkeitsbad sollte auf allen Seiten von einer isolierenden Luftschicht umgeben sein, welche die Einw. der Wärmequelle und der Ausstrahlung verlangsamte, sowie eine Ausgleichung dieser beiden Faktoren ermöglichte, um die Temperatur in demselben konstant zu erhalten. — 2. Das Bad sollte in allen seinen Teilen möglichst gleiche Temperaturen besitzen. — 3. Das Bad sollte stets das gleiche Niveau haben, auch bei der durch Erhitzen bewirkten Ausdehnung der Fl., damit die in das Bad getauchten Thermometer stets um das gleiche Stück aus demselben hervorragten und dadurch die Korrektion für den herausragenden Faden derselben genau bestimmt werden konnte. — 4. Endlich war das Entweichen von Dämpfen in die Atmosphäre zu verhindern. — Der App. (Fig. 10 S. 130) besteht zunächst aus zwei in einander gefügten cylindrischen Gefäfsen *A* u. *B*, die aus 1 mm starkem Cu-Blech mit Hartlot hergestellt sind. Zum Verschlufs derselben dienen zwei Deckel *C* und *D* aus 3 mm dicken Messingplatten, die auf den Gefäfsen mit Schrauben befestigt und gegen diese mit Asbestringen abgedichtet sind. Im oberen Teile der beiden Deckel *C* sind konische Ausbohrungen angebracht zum Einsetzen der Thermometer mittels passender Korke *k*, denen im unteren Deckel die Löcher k_1 entsprechen. Die Böden der beiden Gefäfse sind 3 cm, die Seitenwände 2 cm weit entfernt. — Beim Anheizen werden zunächst der Boden und die Seitenwände des äufseren Gefäfses erhitzt und von diesen die Wärme auf die das Ölbad umgebende Luftschicht übertragen. In der Luftschicht findet, da dieselbe am Boden stärker erhitzt wird, und die aufsteigende Luft durch Ausstrahlung oben teilweise abgekühlt

wird und dann wieder sinkt, eine stete Zirkulation von oben nach unten statt, und das eingeschlossene Ölbad kann von allen Seiten fast gleichmäfsig erwärmt werden. Man erhält aber ferner in dem Bade auch eine konstante Wärme, weil der Wärmeverlust durch Ausstrahlung am Deckel durch Wärmezufuhr vom Boden aus genau ausgeglichen wird. Weiterhin ist noch ein Rührwerk angebracht, zwei Schraubenflügel F und F_1 mit vertikalen Axen, die sich in zwei Cylindern E und E_1 drehen und in diesen vertikale Strömungen erzeugen. E und E_1 reichen nur bis 3 cm vom Boden des inneren Gefäfses u. besitzen oben weite Öffnungen zum Ausfliefsen für das unten vom Boden des Gefäfses aufgesaugte Öl. — Das innere Gefäfs ist 30 cm hoch, 29 cm breit und 13 cm tief, das äufsere Gefäfs ist 35 cm hoch, 33 cm breit und 17 cm tief. Auf dem Boden des inneren Gefäfses ruhen die Axen von F und F_1 und sind mittels Stopfbüchsen s und s_1 durch die Deckel der Gefäfse geführt, wo sie am oberen Ende die Scheiben G und G_1 tragen, die vermöge einer um sie gelegten Schnur das Drehen der Flügel durch einen kleinen Wassermotor ermöglichen. Der Durchmesser der Flügel und der sie umschliefsenden Cylinder beträgt 7 cm und der Abstand der letzteren von der runden Wandung 3 cm. Durch das Rührwerk kommen in relativ kurzer Zeit alle Teile der Fl. mit der Wandung in Berührung und erwärmen sich gleichmäfsig.

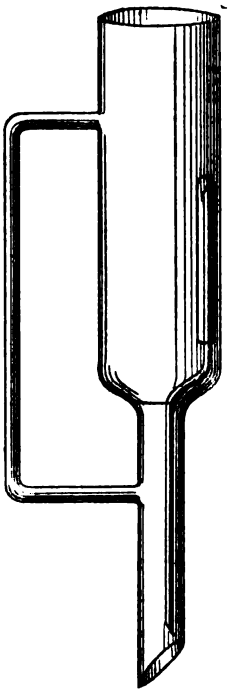


Fig. 9.

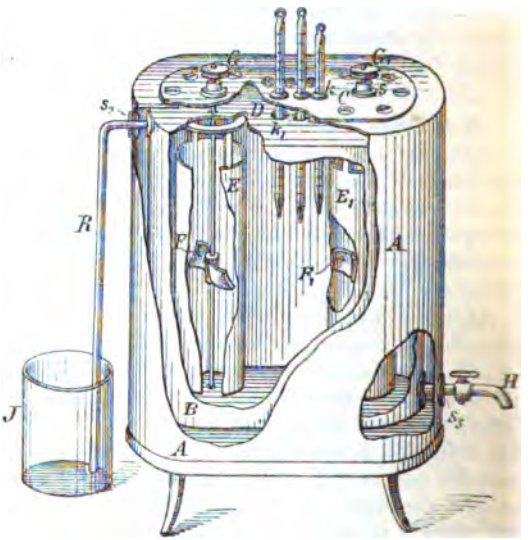


Fig. 10.

Zur Erhaltung des Niveaus der Fl. dient das vom oberen Rande des inneren Gefäfses nach aufsen mündende Rohr R. Beim Anheizen füllt man den Apparat bis R mit Öl. Dehnt sich dieses aus, so fliefst der überschüssige Teil des Öles ab. R ist mittels Stopfbüchse s_2 dem Mantel des äufseren Gefäfses durchgeführt, ebenso die Axen des Rührwerks und der Hahn H. Die Öldämpfe können nur mit dem Öl durch R austreten, kondensieren sich aber in R oder J, wodurch die Atmosphäre

dampffrei bleibt. — Das beschriebene Temperaturbad steht an Konstanz den Dampfbädern nicht nach. Die Abweichungen liegen innerhalb der beim Ablesen der Thermometer begangenen Beobachtungsfehler u. betragen nach den Belegen Vfs. höchstens 0,03°. (Z. Instrumentk. **13**. 197—200. Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.)

HEFELMANN.

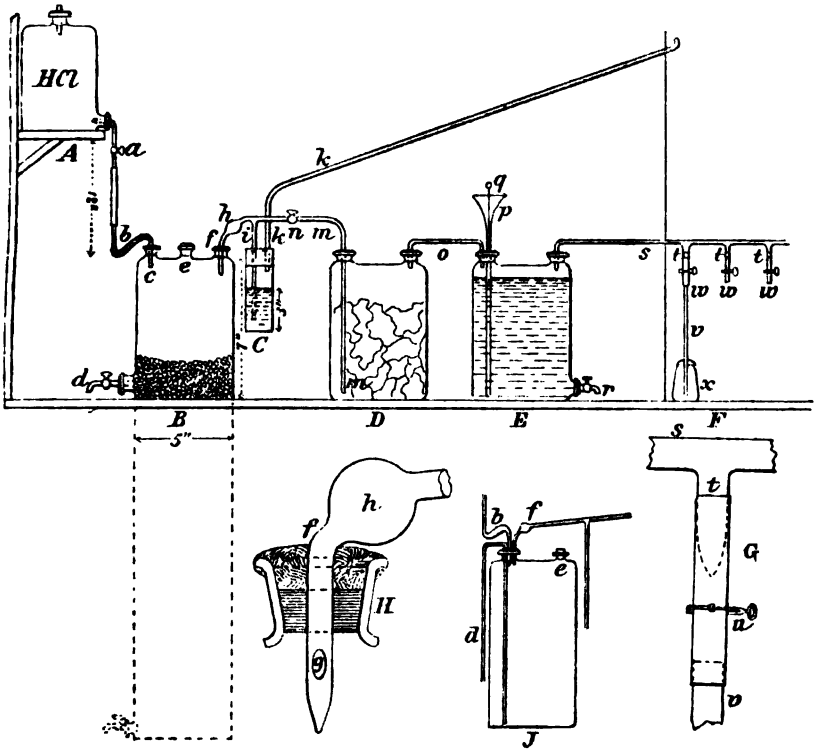


Fig. 11.

G. A. Goyder, *Ein Schwefelwasserstoffapparat* (Fig. 11). Das zur Verbindung des Salzsäurereservoirs *A* mit dem mit Schwefeleisen gefüllten Gefäfs *B* dienende Rohr *a* ist bei *b* erweitert u. enthält Quecksilber. Wenn der Druck in *B* gestiegen ist, wird das Quecksilber in den senkrechten Schenkel von *a* gedrückt und der weitere Zufluſs von HCl durch die Öffnung *e* wird dadurch abgeschlossen. Der Tubus *e* dient zum Nachfüllen von Schwefeleisen, der Hahn *d* zum Ablassen von Eisenchlorürlösung, das Rohr *f* mit der kugelförmigen Erweiterung *h* und der seitlichen Öffnung *g* zur Ableitung des H_2S. Aus der Zeichnung *H* ist ersichtlich, wie das Rohr *f* im Tubus befestigt ist, nämlich durch den tief eingeschobenen Kautschukstopfen, über welchen Pech gegossen ist. Die Kugel *h* soll alle übergerissene Flüssigkeit zurückhalten, und der Durchgang des Gases durch die seitliche Öffnung von *g* in das Rohr soll ebenfalls Flüssigkeit fernhalten. *C* ist ein mit Quecksilber gefülltes Ventil, welches, wenn durch den H_2S-Druck das Quecksilber in *i* herabgedrückt ist, das überschüssige Gas durch *k* entweichen lassen soll. Das Waschgefäfs *D*, in welches das Gas durch den Hahn *n* und das Rohr *m* eintritt, enthält Baumwolle. Von hier gelangt der H_2S durch *o* nach E, in welchem sich Wasser befindet. Die Füllung von *E* erfolgt durch den Trichter *p*, der durch

den Glasstab q verschlossen ist, die Entleerung durch r. Der Inhalt von E soll den Bedarf an H_2S-Wasser decken. Durch s gelangt das Gas zu den aus gläsernen T-Röhren gebildeten Ableitungen t. Das Ende von t ist eng ausgezogen und durch den Schlauch w, der den Quetschhahn u trägt, mit dem Einleitungsrohr v und dem Gefäfs x verbunden. Die Konstruktion des T-Rohrs ist in G vergröfsert gezeichnet. Zeichnung I zeigt, wie man sich helfen kann, wenn statt einer WULFF'schen Flasche mit drei Tuben nur eine mit zwei verfügbar ist. Das Gefäfs mit Schwefeleisen kann statt der Länge von 7 Zoll auch die in der Figur durch punktierte Linien angedeuteten Dimensionen besitzen. — Ganz ähnlich funktioniert der *Wasserstoffapparat*, Fig. 12, in welchem das Säuregefäfs durch das mit Quecksilberverschlufs versehene Rohr a mit dem das Zink enthaltendem Gefäfs B verbunden ist. Zur Ableitung des Wasserstoffes dient das Rohr b. (J. Anal. and Appl. Chem. **7**. 197 bis 201. April.) BODL.

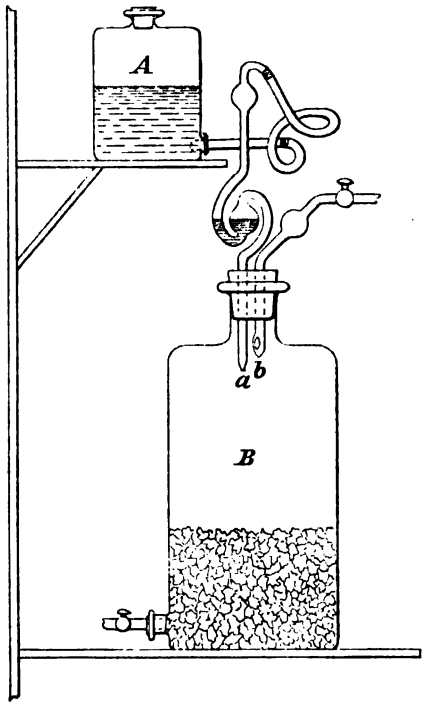


Fig. 12.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Behrend, *Elektrometrische Analyse.* Es wurde die elektromotorische Kraft einer Anzahl galvanischer Kombinationen gemessen, bei denen sämtlich, wie z. B. bei:

$$Hg \mid HgCl \mid KCl \mid KBr \mid HgBr \mid Hg$$

Quecksilber die beiden Elektroden und ein schwerlösliches Merkurosalz den Depolarisator bildete. Nach der Theorie des Ref. (**89**. II. 782) berechnet sich die Kraft einer solchen Kette zu:

$$0{,}860\ T\ ln\ \frac{c_1}{c_2} \times 10^{-4}\ \text{Volt},$$

wenn c_1 und c_2 die Konzentrationen der Hg-Ionen an den beiden Elektroden bedeuten. Wendet man an der einen Elektrode eine Lsg. von bekannter Konzentration an Hg-Ionen an, so kann man umgekehrt aus der beobachteten Kraft des Elementes die Konzentration an Hg-Ionen an der anderen Elektrode berechnen. Vf. findet so, dafs z. B. Lsgg. von:

HgCl in $^1/_{10}$ normalem KCl 1 mg Hg-Ionen in 74 l
HgBr in $^1/_{10}$ normalem KBr 1 mg Hg-Ionen in 1300 l
HgS in Na_2S 1 mg Hg-Ionen in 200000 Billionen l

enthalten.

Von diesen Verhältnissen macht Vf. eine höchst originelle Anwendung zur Titration unter Anwendung des Kapillarelektrometers als Indikators, welches Instrument am bequemsten bei Messungen elektromotorischer Kräfte Verwendung findet. In einer Kette Quecksilber-Merkuronitrat-Merkuronitrat-Quecksilber ist die Potentialdifferenz der Elektroden gleich Null. Setzt man nun zu einer der Lsgg. Chlorkalium, so fällt Quecksilberchlorür aus, der osmotische Druck der Quecksilberionen wird auf dieser Seite geringer, und man erhält eine Potentialdifferenz in dem Sinne, daſs das Quecksilber unter der mit Chlorkalium versetzten Lsg. negativ wird gegen das unter der unveränderten Nitratlsg. Bei weiterem Zusatz von Chlorkalium wird die Potentialdifferenz im Sinne der obigen logarithmischen Formel gröſser, und zwar bei gleichen Zusätzen zuerst langsam, dann immer schneller. Den stärksten Einfluſs auf die Änderung der Potentialdifferenz übt der Zusatz von Chlorkalium in dem Augenblick, in welchem der letzte Rest des Merkuronitrates ausgefällt wird. Hier steigt die Potentialdifferenz sehr schnell von derjenigen einer, wenn auch sehr verd. Nitratlsg. auf diejenige der Chlorürlsg. in Chlorkalium. Weiterer Zusatz von Chlorkalium bewirkt alsdann ein verhältnismäſsiges langsames Steigen der Potentialdifferenz.

Bringt man umgekehrt in einer Kette Quecksilber-Merkuronitrat-Chlorkalium-Quecksilber zu der Chlorkaliumlsg. Quecksilbernitrat, so sinkt die anfängliche hohe Potentialdifferenz zuerst langsam, dann immer schneller, fällt im Augenblick der völligen Ausscheidung des Chlors rapid, um dann allmählich mit stetig abnehmender Geschwindigkeit nahezu auf Null zurückzugehen. Die plötzliche Änderung der Potentialdifferenz kann man benutzen, um den Punkt der völligen Ausfällung einer Merkuronitratlsg. durch Chlorkalium und umgekehrt mit groſser Schärfe zu erkennen.

Zur Ausführung der Titration wurden die Lsgg. in weite Röhren mit am Boden eingeschmolzenem Platindraht gebracht oder Bechergläser mit einem verjüngten, von einem Platindraht durchsetzten Ansatz am Boden, der zur Aufnahme des Quecksilbers diente. Der ausgebogene Rand der Gefäſse gestattete, dieselben an einem geeigneten Gestell aufzuhängen. Eine plötzliche starke Änderung der Potentialdifferenz, die das Elektrometer erkennen lieſs, diente als Zeichen des Endes der Titration, die sich bis auf etwa $^1/_2$% ausführen lieſs. Auch ein Verf., um die verschiedenen Halogene nebeneinander in gemeinschaftlicher Lsg. zu titrieren, lieſs sich auf Anwendung des Elektrometers gründen. (Z. physik. Chem. **11**. 466—91. I. Chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

H. Brandenburg, *Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers.* Fügt man zu einem Element:

$$Zn \mid H_2SO_4 \mid Hg$$

ein Jodid, Bromid oder Chlorid, so beobachtet man einen erheblichen Abfall der elektromotorischen Kraft; die Zusätze sind aber nur wirksam, wenn sie zu den der Hg bespülenden Lsg. gemacht werden. Die weiteren Begleiterscheinungen, die Wirkung der verschiedensten Zusätze, sowie den Einfluſs der Konzentration hat Vf. eingehend untersucht; für die Konstanz der Resultate war es dienlich, das Hg mit dem schwerlöslichen Merkurosulfat zu überschütten.

Die Erklärung der Erscheinungen findet Vf. in dem Umstande, daſs alle wirksamen Zusätze Hg-Ionen addieren u. so ihre Zahl in der Lsg. vermieden. Nach der Theorie des Ref. über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen (**89**. II. 782) wird dadurch gleichzeitig die Spannung des Hg gegen die Lsg. vergröſsert und so die Gesamtkraft des Elementes vermindert. (Z. physik. Chem. **11**. 552—76. Physik.-Chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Nic. Teclu, *Zur Intensitätsbestimmung der Strahlen.* Um das *Radiometer* zur *Bestimmung von Lichtintensitäten* zu benutzen, wurde dasselbe in eine im Innern berufste Metallhülse eingeschlossen, welche einen Schlitz zum Eintritt des Lichtes u.

eine seitliche Röhre zur Beobachtung der Schaufelumgänge trug. Versuche, in welchen dieselbe Lichtquelle in verschiedener Entfernung vom Radiometer aufgestellt wurde, ergaben mit grofser Annäherung, dafs die Zahl der Schaufelumgänge in der Zeiteinheit dem Quadrat der Entfernung der Lichtquelle umgekehrt proportional ist. Dasselbe ergab sich für die dunkeln vom Wasserdampf von 100° ausgehenden Wärmestrahlen. Wasserdampf von 100° ergab sehr konstante Umdrehungszahlen, wogegen die Flamme einer Wallratkerze, einer Amylacetatlampe, eines durch Leuchtgas gespeisten Argandbrenners und einer elektrischen Glühlampe minder konstante Umdrehungszahlen ergaben. Am besten funktionierte von diesen Lichtquellen das Glühlicht. Als Einheit der Strahlenintensität würde sich die von einer bestimmten Menge Wasserdampf von gegebener Temperatur ausgehende Wirkung auf das Radiometer eignen. In gewisser Entfernung vom Radiometer üben die dunklen Strahlen keine Einw. auf dasselbe aus, und unter Berücksichtigung dieses Umstandes konnte die Lichtintensität verschiedener Glühlampen bekannter Lichtstärke, die in solche Entfernung vom Radiometer gebracht wurden, dafs die Wirkung der dunklen Strahlen zu vernachlässigen war, ziemlich genau festgestellt werden. Demnach eignet sich das Radiometer sehr gut zu *photometrischen Messungen*.

Um mit Hilfe des Radiometers *Diaphanitätsbestimmungen* ausführen zu können, liefs der Vf. auf zwei gleich adjustierte Radiometer eine zwischen denselben befindliche bewegliche Lichtquelle einwirken. Vor das eine Radiometer wurde das auf seine Diaphanität zu prüfende Objekt gestellt u. durch geeignete Stellung der Lichtquelle bewirkt, dafs beide Radiometer genau gleiche Umdrehungszahlen hatten. Die gleichzeitige Beobachtung der Umdrehungen erfolgte durch eine Spiegelvorrichtung. Durch planparallele Platten desselben Glases von verschiedenen Dicken wird das Licht, nachdem es beim Eindringen in das Glas einen gewissen Widerstand überwunden hat, in demselben Verhältnis geschwächt, als die Dicke des Glases zunimmt. Für Versuche mit verschiedenen wss. Lagg. und reinen Flüssigkeiten diente ein Glasgefäfs mit parallelen Wänden. Gesättigte wss. Lagg. verschiedener organischer und anorganischer Substanzen zeigten nur sehr unbedeutende Diaphanitätsdifferenzen. Die Diaphanität von Alkoholen und Säuren der Fettreihe steigt mit wachsendem Molekulargewicht, die Diaphanität aromatischer Verbb. fällt mit wachsendem Molekulargewicht. Isomere Verbb. haben teils gleiche, teils erheblich verschiedene Diaphanität. Tetrachlorkohlenstoff hat gröfsere Diaphanität als Luft, CS_2 gröfsere als Glas, aber kleinere als Luft. (J. pr. Chem. [2]. **47**. 568—83. 8/5. Wien. Lab. der Handelsakademie.)
BODLÄNDER.

G. Carrara, *Einfluſs der Halogene auf den optischen Wert der doppelten Bindungen*. Nach den Untersuchungen von GLADSTONE u. LANDOLT ist das Refraktionsäquivalent einer Verb. der Summe der Refraktionsäquivalente ihrer Bestandteile gleich. Diese Regel gilt indes nur für gesättigte Verbb., während nach BRÜHL die Molekularrefraktion von Verbb. mit Doppelbindungen gröfser gefunden wird, als sich nach der erwähnten Regel berechnet. Indes zeigt sich auch die BRÜHL'sche Hypothese in ihrer einfachsten Form noch unzureichend, da bei zahlreichen Verbb. die Molekularrefraktion gröfser, als berechnet, gefunden worden ist, auch wenn man die doppelten Bindungen berücksichtigt. Es fehlen aber auch nicht Ausnahmen im umgekehrten Sinne, in denen die Molekularrefraktion kleiner, als berechnet, gefunden worden ist, u. die auffallendsten derselben beziehen sich auf die Halogenverbb. der Äthylenreihe u. namentlich auf Dibromacetylen, Tribromäthylen u. Perchloräthylen (vgl. **88**. 848). Man könnte annehmen, dafs die Anomalie bedingt sei durch die Anhäufung des Halogens im Molekül. Es ist das aber nicht wahrscheinlich, da die Anhäufung von Halogen, wie man an gesättigten Verbb. beobachtet, entweder keinen Einfluſs auf das Brechungsvermögen hat oder in einigen Fällen dasselbe erhöht. Vf. nahm an, dafs die Anomalie durch die Thatsache bedingt sei, dafs die Halogene in den fraglichen Verbb.

an das doppelt gebundene C-Atom gebunden seien, und zeigt an einigen Beispielen (Vinylbromid, $CH_2{=}CHBr$, und Iso-α-brompropylen, $CH_3.CH{=}CHBr$) die Berechtigung dieser Auffassung. (Atti R. Accad. dei Lincei. Roma **2**. I. 353—58. [30/4.*].)
SACHSSE.

R. Ed. Liesegang, *Ein neuer Photolyt.* Eine Lsg. von *Rhodanaluminium* färbt sich, bei Luftzutritt belichtet, schnell rot, u. diese Färbung verschwindet im Dunkeln wieder. Gleiches Verhalten zeigt eine konz., nicht aber eine verd. Lsg. von *Rhodanammonium*. Bildung von Ferrirhodanid, welches im Dunkeln wieder in Ferrosalz reduziert würde, kann nicht die Ursache der Erscheinung sein, da im Gegenteil Ferrirhodanid durch Licht unter Bildung von Ferrorhodanid reduziert wird. Der Vf. nimmt an, dafs wie bei der Elektrolyse unter der vereinten Einw. von Licht u. CO_2 aus Rhodaniden *Persulfocyan*, $C_2N_2S_8H$, gebildet wird, welches orangegelbe Farbe besitzt. Auf Papier, welches mit Aluminium- oder Ammoniumrhodanid getränkt war, entstand, nachdem es $^1/_2$ Stunde dem Sonnenlicht unter einem Negativ ausgesetzt war, ein schwach rotbraunes Positiv. (Phot. Arch. **34**. 145—47. 16/5.) BODL.

Jacques Passy, *Der Geruch der Körper der Fettreihe.* Man mufs bei dem Geruch eines Körpers die Stärke desselben, die Intensität u. die Qualität unterscheiden. Als Stärke des Geruchs läfst sich der reziproke Wert der eben noch durch den Geruch wahrnehmbaren Menge eines Körpers definieren, als Intensität die Eigenschaft eines Körpers, den Geruch eines anderen Körpers zu verdecken. Die Stärke u. die Intensität eines Geruchs sind nicht proportionale, sondern vielfach umgekehrt proportionale Gröfsen. Die stärksten Gerüche verschwinden bei der Verdünnung am ehesten. Der Geruch des Vanillins wird sehr leicht von dem des Camphers maskiert; aber die geringste vom Campher durch den Geruch wahrnehmbare Menge ist 100 mal so grofs, als die geringste Menge Vanillin, die man durch den Geruch wahrnehmen kann. — Der Vf. stellte Verss. über die kleinsten durch den Geruch wahrnehmbaren Mengen der homologen Fettsäuren an. Es müssen folgende in Millionstel Grammen ausgedrückte Mengen Fettsäuren in einem Liter Luft enthalten sein, damit ein eben noch wahrnehmbarer Geruch auftritt:

Ameisens.	Essigs.	Propions.	Butters.	Valerians.	Caprons.	Önanths.	Capryls.
25—50	5—10	0,05	0,001	0,01	0,04	0,30	0,05

Pelargons.	Caprins.	Laurins.	Myristins.
0,02	0,04	0,10	geruchlos.

Die Säuren lassen sich in drei Reihen bringen; die erste, bis zur Önanthsäure reichende, zeigt Steigerung der Stärke des Geruchs bis zum vierten Gliede, dann Abnahme. Ebenso findet in der zweiten Reihe, die von Önanthsäure bis zur Myristinsäure reicht, erst Steigerung, dann Abnahme der Stärke des Geruchs statt. Es folgt die Reihe der geruchlosen Körper. Dafs der Geruch bei den höheren Homologen verschwindet, liegt nicht an deren mangelnder Flüchtigkeit, da nicht flüchtige Körper den stärksten Geruch besitzen. Wahrscheinlich liegt die Ursache für das Verschwinden des Geruchs darin, dafs die Intensität des Geruchs mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Die Buttersäure maskiert auch in geringen Mengen leicht den Geruch der Nonyl-, Capryl- oder Laurinsäure. Eine gewisse Grenze der Intensität mufs aber erreicht sein, damit wir einen Körper durch den Geruch erkennen. Vielleicht ist für die höheren Homologen die Intensität geringer als die Empfindlichkeitsgrenze, u. die Gerüche dieser Säuren sind vergleichbar den für das Gehör nicht wahrnehmbaren Schwingungen oder den ultraroten und ultravioletten Lichtstrahlen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **9**. 361—64. 5/6.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Die für die chemische Umwandlung bestimmenden Be-*

dingungen. Der Vf. hat früher die Ansicht aufgestellt, dafs ein chemischer Prozefs eine umgekehrte Elektrolyse sei, d. h. dafs keine chemische Rk. erfolgen könne, wenn kein Elektrolyt zugegen sei. Da weder Wasserstoff noch Sauerstoff Elektrolyte sind, kann ein Gemisch dieser Gase nicht explosiv sein, u. da auch W. mit Wasserstoff oder Sauerstoff keinen Elektrolyt bildet, so ist es unwahrscheinlich, dafs in Ggw. von reinem Wasser die Verb. von Knallgas nicht erfolgen kann. Diese Ansichten finden eine gewisse Stütze in den Verss. von V. MEYER, KRAUSE und ASKENASY (**91**. II. 611; **92**. I. 922), wonach die Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff ein sehr unregelmäfsig verlaufender Vorgang ist, und von irgend einem fremden Stoff aufser W. abhängig ist, nach des Vfs. Ansicht von einer sauren Verunreinigung der Gase.

Die Mitteilung von BAKER (Seite 137), dafs Chlorwasserstoff mit Ammoniak sich nur in Ggw. von W. verbindet, steht mit diesen Anschauungen nicht im Widerspruch, da W. mit HCl einen Elektrolyt bildet. Dagegen ist es noch festzustellen, ob reines W. die Verb. von Stickoxyd und Sauerstoff mit einander bewirken kann, da eine Lsg. keines der beiden Gase in W. ein Elektrolyt ist. Ist allerdings nur eine Spur einer leitenden Verunreinigung zugegen, so mufs die Vereinigung schnell vor sich gehen, da die entstehende HNO_3 mit W. einen Elektrolyten bildet. Es läfst sich ferner aus den Versuchen von BODENSTEIN und V. MEYER (Seite 9) folgern, dafs reines Chlor sich mit reinem Wasserstoff nicht verbindet; zweifelhaft bleibt es, weshalb sich Jod mit Wasserstoff anders verhält, als Chlor mit Wasserstoff. Die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff in Gegenwart eines Katalyten, wie z. B. von Platin, ist wahrscheinlich auch nur möglich, wenn gleichzeitig W. vorhanden ist.

Die Bildung von Salmiak aus Chlorwasserstoff und Ammoniak erfordert nur eine Addition und keine Spaltung eines Moleküls. Da diese Vereinigung direkt nicht möglich ist, mufs man annehmen, dafs auch freie Atome, z. B. von Wasserstoff und Sauerstoff, sich nicht direkt vereinigen können. Eine Folgerung hiervon müfste auch sein, dafs reine Gase Dielektrika sind, und dafs eine elektrische Entladung ebenso wie eine Explosionswelle sie nur passieren kann, wenn ein Elektrolyt zugegen ist.

Es erhebt sich die Frage, ob es gar keine Substanzen giebt, die sich im reinen Zustande vereinigen, ob z. B. sich auch W. nicht mit Schwefeltrioxyd ohne Ggw. eines Elektrolyten verbinden kann. Möglicherweise nimmt W. deshalb eine Ausnahmestellung ein, weil wss. Lsgg. meist Elektrolyten sind. Salmiak ist in festem Zustande kein Elektrolyt, und vielleicht können nur solche Stoffe nicht direkt aus den Komponenten gebildet werden, die selbst keine Elektrolyte sind. Von Wichtigkeit wäre es, das Verhalten des geschmolzenen Chlorsilbers gegen Chlor und Wasserstoff zu untersuchen. (London Chem. Soc. [18/5.*]; Chem. News **67**. 286—87. 16/6.)

BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong, *Die Natur der Depolarisatoren.* Die Wirkung der HNO_3 in dem GROVE'schen Element kann nicht durch die Oxydation von Wasserstoff durch HNO_3 erklärt werden. Wenn letztere stattfände, dürfte sich beim Lösen von Zink oder Magnesium in verd. HNO_3 kein Wasserstoff entwickeln. Es wäre ferner nicht zu erklären, warum die Reduktion der HNO_3 beim Auflösen von Metallen weiter geht als bis zur Bildung von salpetriger Säure. Der Vf. nimmt an, dafs nitrose Verbindungen, namentlich NO_2, sich durch teilweise Dissociation der HNO_3 in W., NO_2 und Sauerstoff bilden und dafs das Stickstoffdioxyd als Depolarisator wirkt und zu Stickoxyd reduziert wird. H_2SO_4 entwickelt mit Metallen nur dann Schwefeldioxyd, wenn sie in konzentriertem und erhitztem Zustande zugegen ist; in diesem Falle ist die H_2SO_4 teilweise in Wasser und Schwefeltrioxyd zerlegt

und letzteres ist der Depolarisator. (London Chem. Soc. [18/5.*]; Chem. News **67**. 287—88. 16/6.) BODLÄNDER.

John Shiedds, *Die relativen Stärken oder Aviditäten einiger Verbindungen von schwach saurem Charakter.* Aus den (**93**. I. 920) mitgeteilten Verss. über die Verseifung von Essigäther durch Salze schwacher Säuren berechnet der Vf. die Avidität der in den Salzen vorhandenen Säuren u. vergleicht dieselbe mit der Avidität starker Säuren. Als Mafs der Avidität wurde die Dissociationskonstante angesehen:

Chlorwasserstoff	100
Trichloressigsäure	68
Dichloressigsäure	33
Monochloressigsäure	4,3
Essigsäure	0,35
Diborsäure	0,0057
Cyanwasserstoff	0,0026
Phenol	0,00094
Kohlensäure	0,00091

(London Chem. Soc. [18/5.*]; Chem. News **67**. 285—86. 16/6.) BODLÄNDER.

Raoul Pictet, *Versuch einer allgemeinen Methode der chemischen Synthese.* Im Anschlufs an die früheren Mitteilungen (**93**. I. 458. 971) erörtert der Vf. die Aussichten, die sich für die Theorie der chemischen Synthesen bei Ausführung des vom Vf. vorgeschlagenen Planes ergeben. Stuft man die Temperaturen so ab, dafs eine bestimmte Rk. endothermisch verläuft, so kann man die Energiemengen, welche in Form elektrischer Entladungen zugeführt werden müssen, damit die Rk. eintritt, messen. Die bei der Rk. selbst entwickelte Wärmemenge wird durch Strahlung abgeleitet u. kann ebenfalls gemessen werden. Kennt man beide Gröfsen, so läfst sich für alle Rkk. die endothermische u. die exothermische Phase feststellen. (C. r. **116**. 1057—60. 8/5.) BODLÄNDER.

H. Brereton Baker, *Der Einfluſs von Feuchtigkeit auf den Eintritt chemischer Reaktion.* (Vorläufige Mitteilung.) In Fortführung der früheren Untersuchungen (**89**. I. 834), wonach in vollkommen trockenem Sauerstoff Kohle, Schwefel, Phosphor erhitzt werden können, ohne zu verbrennen, hat der Vf. Verss. über die Vereinigung von HCl mit NH_3 angestellt. Zur Trocknung von NH_3 konnte Phosphorpentoxyd nicht angewandt werden, weil sich dasselbe mit feuchtem NH_3 verbindet. Wenn man aber das Gas durch frisch gebrannten Kalk trocknet, wird es von Phosphorpentoxyd nicht absorbiert. Der Chlorwasserstoff wurde über H_2SO_4 u. zuletzt über Phosphorpentoxyd durch Berührung mit demselben während einer Woche getrocknet. Beim Vermischen des trockenen Ammoniaks mit dem Chlorwasserstoff trat keine Nebelbildung von Salmiak, ein und das Manometer veränderte seinen Stand nicht. Es findet also keine Vereinigung der trockenen Gase statt. Zuführung einer Spur feuchter Luft bewirkte sofort die Vereinigung. Ebenso trat keine Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit Kalk oder Bariumoxyd oder Kupferoxyd bei Ausschlufs von Feuchtigkeit ein. Trockenes Stickoxyd bildet mit trockenem Sauerstoff keine braunen Dämpfe. (London Chem. Soc. [4/5.*]; Chem. News **67**. 263. 2/6.) BODLÄNDER.

Angelo Battelli, *Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe. Dritter Teil. Studie über den Dampf des Schwefelkohlenstoffs mit Beziehung auf die Gesetze von Boyle und von Gay-Lussac.* Die Dampfdichten des CS_2 wurden für Temperaturen von — 30 bis + 273° bestimmt. Die Dampfspannung ist im ersten Moment der Kondensation des Dampfes bei allen Temperaturen kleiner, als die erst nach Bildung einer gröfseren Menge Flüssigkeit eintretende Maximalspannung. Die Maximalspan-

nungen lassen sich nicht durch eine einzige BIOT'sche Gleichung darstellen, sondern man muſs zwischen — 30 u. + 170° andere Konstanten einführen, als zwischen 170 und 273°. Die Werte des gesättigten Dampfes nehmen bis 170° bei steigender Temperatur zu, von da ab. Die Ausdehnungskoeffizienten bei konstantem Druck nehmen bei Temperaturerniedrigung um so schneller zu, je mehr sich der Dampf dem Zustande der Sättigung nähert. Die Koeffizienten der Druckvermehrung bei konstantem Volum vermindern sich bei Temperaturerhöhung. Macht man die Annahme, daſs der Dampf des CS_2 Doppelmoleküle enthält, so nimmt die im ersten Moment der Kondensation vorhandene Anzahl der Doppelmoleküle bei steigender Temperatur rasch zu, und als Konsequenz dieser Annahme ergiebt sich die Notwendigkeit, daſs oberhalb 250° sich drei- oder mehrfache Moleküle bilden müssen. Die Ergebnisse der Versuche werden mit bezug auf die Formeln von HERWIG, RANKINE, BECHNAGEL, ZEUNER u. CLAUSIUS diskutiert. Die Formel von CLAUSIUS gilt ebenso wie für die früheren Versuche mit Ä. auch für die mit CS_2. (Ann. Chim. Phys. [6]. **29**. 239—60. Juni.) BODLÄNDER.

H. Droop Richmond, *Siedepunkte von Salzlösungen.* Vf. fand, daſs die KK. von NaCl-Lsgg. verschiedener Konzentration nicht mit den Angaben der LEGRAND'schen Tabelle (Ann. Chim. Phys. [2.] **59**. 423) übereinstimmten, und ermittelte sie daher aufs neue. Als Apparat diente eine Flasche mit einer Lage Bimsstein am Boden, welche 100 ccm der Salzlsg. enthielt. Durch den Kork der Flasche war eine 5 ccm-Pipette und ein Rohr mit einem seitlichen Rohre eingelassen, durch das ein Thermometer gesteckt wurde, dessen Kugel dicht neben den Ausfluſs der Pipette zu stehen kam. Die Bestimmung des NaCl-Gehaltes der Lsg. geschah titrimetrisch in einer gewogenen Menge von je 5 ccm. Die Thermometerablesungen wurden korrigiert. — Die Resultate waren folgende:

K. gefunden	NaCl Proz.	NaCl Mol.-Proz.	K. berechnet
102,2°	7,6	2,47	102,15°
103,0°	11,0	3,63	103,16°
104,2°	14,9	5,11	104,44°
104,8°	16,1	5,58	104,85°
106,1°	18,8	6,66	105,79°
107,1°	22,3	8,12	107,06°
107,7°	24,0	8,87	107,71°
108,7°	26,0	9,76	108,49°
109,5°	28,7	11,04	109,61° (gesättigte Lsg.)

Vfs. Resultate sind um 1° höher, als LEGRAND's. Der K. scheint eine direkte Funktion des Mol.-Prozentgehaltes zu sein, und die Berechnung der KK. durch Addition von: Mol.-Proz.: 1,15 zu 100° stimmt für gewöhnliche Thermometerablesungen. Die gesättigte NaCl-Lsg. entspricht annähernd der Formel: $NaCl.8H_2O$. (Analyst. **18**. 142—44. [Juni.*] London.) HEFELMANN.

Lester Reed, *Bemerkungen über kapillare Trennung gelöster Substanzen.* Werden Tropfen gewisser wss. Lsgg. auf Filtrierpapier gebracht, so findet eine Trennung des Wassers von der gelösten Substanz statt, in dem ersteres weiter diffundiert und einen scharf abgegrenzten Ring um den mit Lsg. betupften Fleck bildet. Ein solcher von reinem W. gebildeter Ring bildete sich um eine Lsg. von *Eosin*. Mischt man Eosinlsg. mit Kaliumchromatlsg., so diffundiert letztere mit dem W. nach auſsen, und das Eosin kann hierdurch vollständig vom Chromat getrennt werden. Aus sehr verd. Lsg. treunt sich W. vom *Kaliumchromat* und bildet einen aus reinem W. bestehenden Ring. Von einem Gemisch von *Ferrichlorid* und *Kupfersulfat* diffundiert Kupfer frei von Eisen nach auſsen. *Ammoniakalaun* und *Chromalaun* diffundieren zusammen

mit W. auch in den verdünntesten Lsgg. Ein Tropfen einer Mischung von Ammoniakalaun, Ferrichlorid u. Kupfersulfat bildet eine äufsere Zone von Alaun, einen inneren Ring aus Kupfersulfat und Alaun und ein Zentrum, in welchem alle drei Salze enthalten sind. Vom *Mercurichlorid* trennt sich W. auch aus sehr konz. Lsgg. *Platinchlorid* giebt in konz. Lsg. einen doppelten Ring von reinem W. und von verdünterer Lsg., was dahin gedeutet wird, dafs zwei Hydrate des Platinchlorids bestehen, die verschieden schnell diffundieren. Aus Verss. mit Ferrichlorid folgert der Vf. die Existenz eines schwer diffundierenden Hydrats mit 200 Molekülen H_2O, da Lsgg., die diesem entsprachen, die konzentriertesten waren, aus denen reines W. diffundierte. Ähnlich verhält sich *Schwefelsäure;* hier beginnt die Bildung eines säurefreien Ringes bei einer Verdünnung von 1 Vol. Säure durch 200 Teile W. Bei einer Verdünnung von 1 : 4000 diffundiert H_2SO_4 gar nicht mehr, sondern nur das W. Der Vf. glaubt, dafs die Säure ein sehr komplexes Hydrat bildet, das zu grofs sei, um diffundieren zu können. (London Chem. Soc. [4/5.*]; Chem. News **67**. 261—62. 2/6.) BODL.

R. E. Hughes, *Wasser als katalytische Substanz.* Die Notwendigkeit der Ggw. von W. für das Zustandekommen sehr vieler chemischer Rk. beweist der Vf. durch zahlreiche Verss. Trocknes Chlorsilber wird im Licht nicht geschwärzt. Trocknes Jodkaliumstärkepapier nicht gebräunt. Trocknes HCl-Gas rötet nicht blaues Lackmuspapier und zers. geschmolzenes Silbernitrat nur spurenweise, trocknes Mangansuperoxyd dagegen stärker. Löst man Silbernitrat in wasserfreiem Ä. oder in Bzl. und leitet einen Strom trocknen HCl-Gases hindurch, so entsteht kein Nd. von Chlorsilber. Auch aus einer Lsg. in wasserfreiem A. wird Silber durch HCl-Gas nicht gefällt. Merkurichlorid wird aus der Lsg. in abs. A. durch wasserfreien H_2S nicht als Schwefelquecksilber gefällt; es bildet sich nur eine geringe Menge eines grünen Nds., der vielleicht eine Doppelverb. von Chlorid und Sulfid ist. Bei Zusatz von nur wenig W. entsteht sofort ein schwarzer Nd. von Schwefelquecksilber. Unabhängig von BAKER (Seite 137) hat auch der Vf. festgestellt, dafs trocknes HCl sich mit trocknem NH_3 nicht zu Salmiak vereinigt. (Philos. Mag. [5.] **35**. 531—34.) BODLÄNDER.

W. Meyerhoffer, *Über kryohydratische Quintupelpunkte.* Auf Grund der GIBBS'schen Phasenregel diskutiert der Vf. die beim Gefrieren der gesättigten Lsgg. eines Doppelsalzes eintretenden Gleichgewichtsverhältnisse. Wenn neben dem Doppelsalz eine seiner Komponenten als feste Substanz zugegen ist, so ist der Punkt, bei welchem die Lsg. als Ganzes gefriert, ein Quintupelpunkt, in welchem neben einander bestehen: Doppelsalz, Komponente, Eis, Lsg. und Dampf. — Der kryohydratische Punkt der Lsg. eines Doppelsalzes wird durch Zufügung einer Komponente des Doppelsalzes gedrückt. Der kryohydratische Punkt des Doppelsalzes $CuCl_2.2NH_4Cl.2H_2O$ ist $-13°$; der des Doppelsalzes in Ggw. von festem NH_4Cl ist $-18°$ und in Ggw. des festen Salzes $CuCl_2.2H_2O$ unter $-30°$. Fügt man also zu der bei $-13°$ zum vollständigen Erstarren gebrachten Lsg. des Doppelsalzes gekühltes Chlorammonium oder Kupferchlorid, so verflüssigt sich die M. wieder. Man kann demnach auch eines der Salze als Lösungsmittel auffassen. Wenn das eine Salz Lösungsmittel ist, so kann das Hydrat des anderen Salzes als Doppelsalz bezeichnet werden und mufs denselben Gesetzen unterliegen, die in bezug auf die Zahl der möglichen Lsgg. für diese gelten. (Monatshefte f. Chemie **14**. 177—85. [16/3.*].) BODLÄNDER.

C. Charpy, *Untersuchungen über Salzlösungen.* Es wurde mittels Pyknometers die D. von Lsgg. einiger Chloride und Sulfate, sowie einiger organischer Säuren gemessen; die Messungen beanspruchen eine Genauigkeit bis auf eine Einheit der vierten Dezimale und beziehen sich grofsenteils auf ziemlich konz. Lsgg.

Behufs Diskussion der erhaltenen Zahlen berechnet Vf. den Kontraktions-

koeffizienten, d. h. den Koeffizienten, der die relative Volumänderung einer kleinen, zur Lsg. hinzugefügten Wassermenge angiebt und sich aus der Gleichung:

$$K = \frac{1}{D}\left(1 + \frac{S}{D} \cdot \frac{dD}{dS}\right)$$

berechnet (S = Anzahl g Salz zu 100 W.). K war in allen Fällen kleiner als 1 (d. h. es findet stets Kontraktion statt) und nähert sich um so mehr der Einheit, je mehr man die Lsg. verd. (d. h. die Kontraktion wird immer kleiner). Die Werte des Differentialquotienten der Dichte nach dem Salzgehalt liefsen sich leicht mit hinreichender Genauigkeit berechnen. Die Kontraktion ist ferner um so kleiner, je höher die Temperatur ist. Wenn man die Konzentration als das Verhältnis der Molekülzahl des gelösten Stoffes zur Anzahl Moleküle des Lösungsmittels definiert, so nehmen die Kurven, die die Änderung von K mit der Konzentration darstellen, eine besonders einfache Form an (sie werden häufig gerade Linien) und schneiden sich im allgemeinen nicht; sie ordnen sich für eine Reihe analoger Salze nach ihrem Molekulargewicht. Zu irgend welchen sicheren Schlüssen über den Hydratationszustand der gel. Stoffe geben die Resultate nach Vf. keinen Anlafs; durchaus bedenklich ist es sogar, wie MENDELEJEFF gewollt hat, aus den Änderungen der D. mit der Konzentration auf Bildung von Hydraten folgern zu wollen. Gerade die D. ist völlig ungeeignet zu Schlüssen über den Zustand der Stoffe in Lsg., weil sie erstens von der D. des gelösten Stoffes, zweitens von der Volumänderung, die durch die Auflösung erzeugt ist, abhängt, und weil diese beiden Faktoren bald nach der gleichen, bald nach der entgegengesetzten Richtung wirken.

Der Satz, dafs die Gröfse K bei Salzlsgg. eine lineare Funktion der Konzentration wird, wenn letztere in der oben angegebenen Weise definiert wird, gilt auch für Messungen zweier Salze, wie Vf. am Beispiel von KCl und NaCl zeigt; umgekehrt scheint es angängig, aus K. auf das chemische Gleichgewicht in Lösungen von Gemischen zu schliefsen, wie Vf. an Gemischen von H_2SO_4 und K_2SO_4, sowie von HCl und $CuCl_2$ zu zeigen sucht. (Ann. Chim. Phys. [6.] **29**. 5—68.) NERNST.

Spencer U. Pickering, *Gefrierpunkte von Chlornatriumlösungen.* Obwohl die Messungen von JONES (**93**. I. 715) über die Gefrierpunkte von Chlornatriumlsgg. weit von denen des Vfs. differieren, weifs Vf. die Zahlen von JONES doch so zu berechnen, dafs sie mit seinen früheren Ergebnissen übereinstimmend das Resultat liefern, dafs bei einem Normalgehalt von 0,20 ein „Knick" in der Kurve zu Tage treten soll. Dieser „Knick" würde völlig verschwinden, wenn man in einer der Zahlen von JONES einen Fehler von kaum $^1/_{100}{}^0$ annimmt; Vf. hält den Knick gleichwohl für eine feststehende Thatsache. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1221—27.) NERNST.

Gaetano Magnanini, *Der osmotische Druck.* NACCARI hat kürzlich Verss. veröffentlicht, die im Widerspruche stehen mit dem Grundsatz, dafs zwischen der Materie im gasförmigen Zustande und der Materie im Zustande verd. Lsg. Analogie besteht. Dieser Schlufs, der, wenn er richtig wäre, die Theorie von VAN'T HOFF zerstören würde, beruht nun, wie Vf. zeigt, auf einem Mifsverständnis. Das paradoxe Resultat, zu dem NACCARI kommt, dafs ein und dieselbe Lsg. von derselben Konzentration, ohne Volum und Temperatur zu ändern, einen verschiedenen osmotischen Druck ausüben kann, ist nur scheinbar. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **2**. I. 416—20. [7/5.*].)
SACHSSE.

A. A. Noyes, *Über die Wasserstoffionabspaltung bei den sauren Salzen.* Die ursprünglich befremdlichen Resultate TREVOR's über die Dissociation saurer Salze zweibasischer organischer Säuren (**92**. II. 859) stellen sich nunmehr, wie Vf. durch einfache Rechnungen zeigt, als eine unmittelbare Folge des Gesetzes der Massenwirkung heraus; wendet man auf die Dissociationen:

$$RH_2 = \overset{-}{R}H + \overset{+}{H},$$

$$\overset{-}{R}H = \overset{=}{R} + \overset{+}{H},$$

das obige Gesetz an und beachtet, daſs in verd. Lagg. saurer Salze die Menge des nicht dissociierten, sauren und neutralen Salzes (d. h. der Molekülgattungen RM_2 u. RHM) sehr klein ist, und daſs ferner bei TREVOR's Verss. auch die Menge freier H-Ionen verschwindend klein ist, so wird einfach:

$$\frac{(k + m)}{m} h^2 = \text{konst.},$$

darin bedeutet m die Konzentration des sauren Salzes, h die (direkt gemessene) der Wasserstoffionen u. k die Dissociationskonstante der freien Säure. Da bei schwachen Säuren k klein gegen m ist, so folgt hier h = konst., d. h. die Menge der Wasserstoffionen ist von der Konzentration des Salzes unabhängig, oder die Dissociation nimmt dem Volum proportional zu, das von TREVOR empirisch gefundene Resultat. — Bei den Salzen stärkerer Säuren, wo k nicht mehr gegen m zu vernachlässigen ist, nimmt die Dissociation langsamer zu als die Verdünnung; die obige Formel erlaubt eine quantitative Berechnung auch in diesen Fällen.

Vf. berechnet ferner aus den Messungen TREVOR's die Dissociationskonstanten der Säuren auch für die Dissociation:

$$\overset{-}{H}R = \overset{+}{H} + \overset{=}{R};$$

im Einklang mit einer von OSTWALD früher (**92**. I. 659) geäuſserten Vermutung findet sie sich in der Regel um so kleiner, je näher die beiden Carboxyle sich befinden; Einführung fremder Gruppen scheint aber die Konstante sowohl der ersten wie der zweiten Dissociation im gleichen Sinne zu beeinflussen. (Z. physik. Chem. **11**. 495—500. 28/4. Boston.) NERNST.

Gaetano Magnanini, *Die Färbung der Ionen.* (Vgl. **92**. I. 117.) Die Hypothese, daſs die Farbe der Salzlsgg. wesentlich durch die der in ihnen enthaltenen Ionen bedingt sei, oder daſs der Teil des Elektrolyten, der dissociiert ist, eine verschiedene Färbung von dem nicht dissociierten Teil hat, steht im Widerspruch mit den Thatsachen. Indes ist diese Unabhängigkeit des Absorptionsvermögens kein Argument gegen die elektrolytische Dissociation. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **2**. I. 369—76. [30/4.*].) SACHSSE.

A. Leduc, *Die Dichten einiger Gase und die Zusammensetzung des Wassers.* In einer neueren Mitteilung hat RAYLEIGH folgende Tafel über die spezifischen Gewichte, bezogen auf Luft als Einheit, gegeben.

	Stickstoff	Sauerstoff	Wasserstoff
Nach REGNAULT	0,97138	1,10562	0,06949
Nach JOLLY	0,97245	1,10502	—
Nach LEDUC	0,97203	1,10503	0,06947
Nach RAYLEIGH	0,97209	1,10535	0,06960

Vf. befindet sich also bezüglich des Stickstoffs in Übereinstimmung mit RAYLEIGH, wie übrigens auch in bezug auf das Gewicht von einem Liter normaler Luft (1,2932—1,2933 g), nicht aber bezüglich des Sauerstoffs, wo seine Verss., im Einklange mit JOLLY, Werte unter 1,1051 ergeben haben. Was den Wasserstoff anlangt, so wurde seine Dichte 0,0696 durch Division der Dichte des Sauerstoffs durch den früher (**92**. I. 849) gefundenen Wert 15,882 erhalten. Nach seinen Angaben findet

nun RAYLEIGH für seinen Ballon die Sauerstoffgewichte 2,5192 und 2,5162 g und für Wasserstoff 0,158 32—0,158 69 g. Alles, was man daraus schliefsen kann, ist, dafs das Verhältnis der Dichten zwischen $\frac{2,5192}{0,158\,32}$ und $\frac{2,5162}{0,158\,69}$ liegt, d. h. zwischen 15,912 und 15,856, und nichts berechtigt, mit RAYLEIGH zu nehmen $\frac{2,5177}{0,158\,531} = 15,882$. Aufserdem kann man sagen, dafs bezüglich des Wasserstoffs die kleinsten Zahlen die wahrscheinlichsten sind. Das zeigt die Versuchsreihe vom 24. Sept. bis 2. Okt. 1891, bei welcher sich das Gewicht des Wasserstoffs nach u. nach von 0,158 69 auf 0,158 32 in dem Mafse verringert, wie durch das längere Arbeiten des App. die Verunreinigungen sich vermindern. Aus demselben Grunde könnte man meinen, dafs der Sauerstoff mit der Zeit dichter würde, die Verunreinigungen sind aber hier von weniger Bedeutung. Man mufs hier nur die etwas stärkere Abweichung gewisser Zahlen beachten, wodurch man zu dem Mittel 2,5179 gelangt. Dividiert man diese Zahl durch 0,158 36, die Mittelzahl aus den vier geringsten Werten für den Wasserstoff, so erhält man 15,90, eine Zahl, die auch aus Vfs. Verss. hervorgeht.

Das Verhältnis der Volume von Wasserstoff und Sauerstoff, wie sie sich zu W. verbinden ist nach dem Vf. höher als 2,003 und selbst bis zu 2,0032. Die Dichte eines Gemisches von H und O, das durch Elektrolyse einer Kalilsg. erhalten worden ist, müfste nach den Dichten von RAYLEIGH sein:

0,414 83, wenn man das Verhältnis 2,0002 annimmt
0,414 57, wenn man das Verhältnis 2,0025 annimmt
0,414 53, wenn man das Verhältnis 2,0037 annimmt

während es nach den Verss. des Vfs. 0,414 23 ist, also geringer als 0,4143. (C. r. **116**. 1248—50. [29/5.*].) SACHSSE.

Analytische Chemie.

H. Wdowiszewski, *Eine Schüttelmaschine für die Phosphorbestimmung.* Die

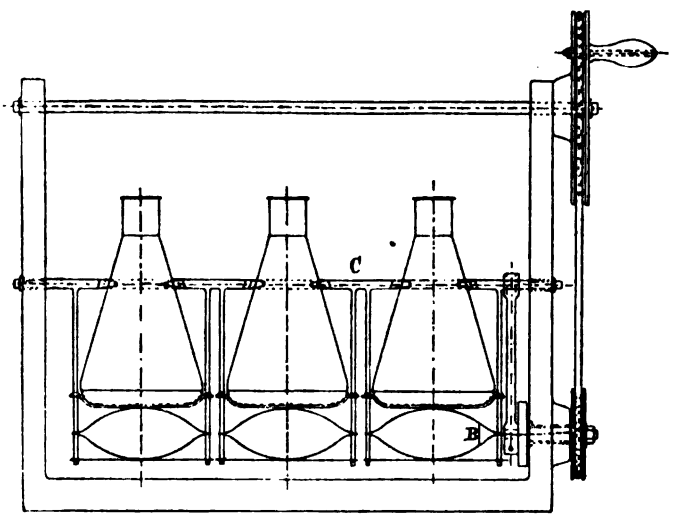


Fig. 13.

Maschine (Fig. 13—15) soll die Ausführung des vom Vf. früher angegebenen, schnellen Verfahrens der P-Bestimmung im Stahl wesentlich erleichtern (**92**. II. 56). Der

Apparat ist für drei 300 ccm-Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen gebaut, von denen jeder auf einem mit Tuch bedeckten Teller *A* ruht, der von unten durch Federn *B* die Kolben an einen mit Tuch umwickelten hufeisenartigen Halter *C* drückt. Alle drei Halter bilden die Axe, auf deren Ende sich ein Hebel befindet, welcher mit dem Zapfen *D* verbunden ist. Die Kurbelscheibe mit Zapfen wird durch Scheiben und Schnur bewegt. Beim Drehen der Kurbel kommen die Kolben um einen festen Punkt in rasche pendelnde Bewegung, wodurch ein gutes Schütteln erreicht wird. Da durch rasche Kondensation der Dämpfe im Kolben ein Vakuum entsteht, so muſs man anfangs wenigstens einmal die Glasstopfen lüften, später verhindert das

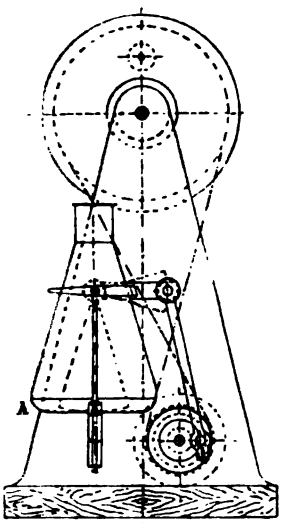


Fig. 14.

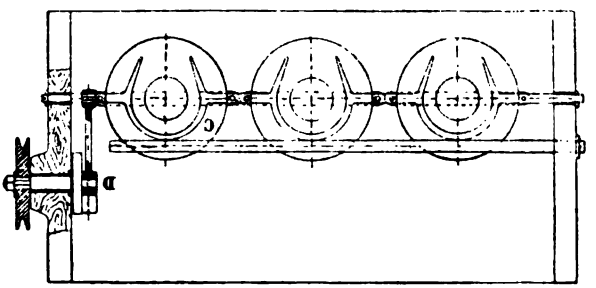


Fig. 15.

schon geringere Vakuum die Stopfen am Herausspringen. (Stahl u. Eisen **13**. 430. Kulebaki. Eisenwerk.) HEFELMANN.

Julius Kühn, *Bodenuntersuchung*. (Landw. Ver.-Stat. **42**. 153—61. 5/6. — C. **93**. I. 229.) SACHSSE.

A. Sclavo, *Über einen neuen Apparat zur Entnahme von Wasserproben aus gröſserer Tiefe*. Es handelt sich hier um die Entnahme von W. aus gröſseren Tiefen, ohne die Proben mit W. aus den oberen Schichten zu verunreinigen. Eine starke Eprouvette, an ihrem unteren Viertel im Durchmesser etwas eingeengt, wird am offenen Ende zu einer sehr feinen Röhre ausgezogen, welche zur Richtung des weiteren Teiles rechtwinkelig gebogen ist und am Ende ein kleines Häkchen bildet. An der erwähnten Einschnürung ist ein Drahtring mit zwei Ösen befestigt, von denen die eine ein Bleigewicht zum Zwecke der Versenkung trägt, während die andere mit einem Faden in Verbindung steht, der nach aufwärts geht, und an welchem das beschriebene kleine Häkchen eingehängt ist. Auf diese Weise armiert, kann der Apparat versenkt werden, u. hat er die gewünschte Tiefe erreicht, so wird längs des Fadens ein Bleigewicht herabgelassen, welches die feine Röhre trifft, dieselbe an der Umknickungsstelle zum Bruche bringt u. dadurch dem W. den Eintritt in das Reagensglas gestattet.

Wird der Apparat aus der Tiefe herausgezogen, so ist eine Vermischung des Inhaltes der Eprouvette mit der Fl. in den oberen Schichten infolge des hier herrschenden geringeren Druckes unmöglich. (Der Apparat scheint, der Beschreibung nach zu urteilen, nicht bestimmt zu sein für Proben, die zur bakteriologischen Unters. dienen sollen, denn die Gelegenheit zur Aufnahme von Verunreinigung ist bei der Konstruktion eine zu vielseitige. D. Ref.) (Lab. Scient. della Direz. di Sanitá; Minist. dell' Interno; Hyg. Rundschau **3**. 199.) PROSKAUER.

D. Vitali, *Volumetrische Methode zur Bestimmung einiger Metalle u. Alkaloide.* Die Menge der durch H_2S fällbaren und in Form von neutralen, l. oder unl. Salzen vorhandenen *Metalle* wird bestimmt, indem man 0,5—1 g des Salzes in W. löst oder suspendiert, mit H_2S fällt, vom Nd. abfiltriert, das Filtrat vorsichtig verdampft zur Verjagung des H_2S, die freie Säure in der Fl. mit $^1/_{10}$Normal-NaOH-Lsg. bestimmt und aus der verbrauchten Menge NaOH-Lsg. die entsprechenden Mengen der Säure und des Metalls berechnet. Bei Salzen, deren Säure zu flüchtig ist oder von H_2S verändert wird, z. B. CO_2, Essigsäure, HNO_3, H_2CrO_4, $HClO_3$, ist das Verf. unbrauchbar. — Dasselbe Verf. soll auch zur Bestimmung derjenigen *Alkaloidsalze* dienen, deren Säure ein unl. Pb- oder Ag-Salz liefert. Diese unl. Ndd. werden alsdann wie oben behandelt. — Das Verf. lieferte für $HgCl_2$, HgCl, $PbSO_4$, Chininsulfat und Chininchlorhydrat genaue Resultate. (Boll. chim. farmac. **32**. 225; Chem.-Ztg. 17. Rep. 134.) HEFELMANN.

Stan. Bondzýnski, *Über die Sjöqvist'sche Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft.* Die Unterss. Vfs. beziehen sich zunächst auf das Verhalten des $BaCl_2$ in der Glühhitze, da unter den vielen Einwänden, die gegen das SJÖQVIST'sche Verf. erhoben worden sind, auch der vorkommt, dafs $BaCl_2$ in der Glühhitze nicht beständig sei. Nach den Verss. Vfs. ist dieser Einwand haltlos, da $BaCl_2$ sogar bei sehr starker und andauernder Glühhitze nur spurenweise zers. wird. Anders verhält sich $BaCl_2$ in der Glühhitze bei Ggw. von Eiweifsstoffen. Letztere hinterlassen einen Teil ihres S u. P als $BaSO_4$ und $Ba_2P_2O_8$ in der Asche, indem dabei die äquivalente Menge $BaCl_2$ zers. wird. Auch andere organische Substanzen, z. B. Zucker, können $BaCl_2$ unter Entw. von HCl partiell zers. Zusatz von $BaCO_3$ vermindert den dadurch entstehenden Fehler nicht, wohl aber Zusatz von Ba-Acetat, das die Zers. des $BaCl_2$ unter Umständen fast ganz hintanhält. — Bei Unters. von Magensaft verfährt man thunlichst wie folgt: 1 g $BaCO_3$ wird in einer Pt-Schale in Essigsäure gel., nach dem Eindampfen das Ba-Acetat mit 25 ccm filtrierten Magensaftes übergossen und die Lsg. mit $BaCO_3$ versetzt. Die Fl. wird eingedampft, der Rückstand getrocknet und so lange geglüht, bis die schwarze kohlige Masse gräulich wird. Die Asche wird mit h. W. übergossen und so lange damit ausgewaschen, bis das Filtrat 100—120 ccm beträgt. Ba wird im Filtrat gravimetrisch oder titrimetrisch nach der Na_2CO_3-Methode bestimmt. — Die Eiweifsstoffe beeinflussen übrigens die Genauigkeit des Verfs. von HEHNER und SEEMANN (mit Na_2CO_3) noch ungünstiger als die Methode von SJÖQVIST. Bei letzter Methode ist übrigens die von v. PFUNGEN beobachtete Bildung von $BaCl_2$ aus $BaCO_3$ und NaCl, wie auch schon KESSLER hervorhob, kaum von merklich störendem Einflufs. Die von v. PFUNGEN u. KESSLER beobachtete nachteilige Einw. von Phosphaten auf die SJÖQVIST'sche HCl-Bestimmung bezieht sich auf den Einflufs von HCl auf KH_2PO_4 und ist nicht ohne weiteres auf Magensaft übertragbar, da dieser P_2O_5 vornehmlich als $CaH_4P_2O_8$ enthält. $BaCl_2$ u. KH_2PO_4 wirken wie folgt auf einander ein bei Ggw. von $BaCO_3$:

$$BaCl_2 + 2KH_2PO_4 + 2BaCO_3 = Ba_2P_2O_8 + 2KCl + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Bei Einw. von $CaH_4P_2O_8$ auf $BaCl_2$ entsteht zwar auch $CaCl_2$, jedoch giebt $CaCl_2$ schon beim Eindampfen mit $BaCO_3$ den gröfsten Teil des Cl an Ba ab. Es wird also bei SJÖQVIST's Verf. die an $CaH_4P_2O_8$ lose gebundene HCl, welche immer noch physiologisch wirksam ist, wiedergewonnen, was Vf. als einen Vorteil des Verfs. erachtet. — Nach allen Erfahrungen hält Vf. die SJÖQVIST'sche Methode in obiger Form als bestes Mittel zur Ermittlung der physiologisch wirksamen HCl im Magensaft. (Z. anal. Chem. **32**. 296—302. Zürich. Chem. Lab. d. med. Klinik von H. EICHHORST.) HEFELMANN.

C. Friedheim, *Über die maſsanalytische Bestimmung freien Chlors.* Wenn man das Chlor im Chlorwasser durch Jodkalium in Jod überführt, so erhält man bei der

Titration mit Thiosulfat richtige Resultate. Fügt man aber zuerst Natriumcarbonat, dann Jodkalium hinzu und titriert, so verbraucht man weniger Thiosulfat und auch bei nachfolgendem Ansäuern, wodurch etwa gebildetes Jodat oder Hypojodit die äquivalente Menge freien Jods regenerieren müfste, wird beim Weitertitrieren nicht die berechnete Menge Jod gefunden. Man erhält dagegen die theoretische Menge Jod, wenn man nicht erst in alkal. Lsg. titriert, sondern direkt nach Zusatz von Jodkalium ansäuert und titriert. Der Grund des Defizits bei der anderen Art der Titrierung liegt darin, dafs Jod in alk. Lsg. das Thiosulfat zum Teil nicht zu Tetrathionat, sondern zu Sulfat oxydiert, wobei 1 Mol. Jod nicht durch 2, sondern schon durch $^1/_4$ Mol. Thiosulfat gebunden wird. Dafs diese Erklärung richtig ist, ergab die Bestimmung der Schwefelsäure nach der mit ungenügendem Ergebnis ausgeführten Titrierung. (Z. anorg. Ch. **4**. 145—50. 27/5. Berlin. 16/4.) BODLÄNDER.

Ch. Wavelet, *Über die volumetrische Bestimmung der Phosphate.* JOULIE empfahl die Titrierung mit Citronensäuremagnesiamischung u. Uranacetat, ARENDT, KNOP und BAEDECKER traten für die Titrierung mit Uran ein, LIEBIG schlug zum Titrieren Fe-Salze vor, und MOHR und SCHWARZ endlich empfahlen Pb-Acetat. MORIDE und BOBIERRE arbeiteten mit Pb-Acetat in schwach salpetersaurer Lsg., wodurch etwas Pb-Phosphat in Lsg. geht, und nehmen an, dafs das entstehende Phosphat, ein Gemenge von Sesqui- und Diphosphat, 20% P_2O_5 enthalte. Vf. und MOHR dagegen fanden, dafs der Pb-Nd. die Formel $P_2O_5.3PbO$ besitzt und genau 17.51% P_2O_5 enthält. — Vf. knüpft an das Verf. von MOHR und SCHWARZ an und titriert P_2O_5 in wss. oder essigsaurer Lsg. mit einem l Pb-Salz u. KJ als Indikator. $3PbO.P_2O_5$ ist unl. in k. und h. W. u. fast unl. in sd. Na-Acetatlsg., swl. in Essigsäure (wie Uranylphosphat) und l. sich leicht in HNO_3 und HCl. Von KJ wird es nicht zers. — Ausführung. Erforderliche Lsgg.: 1. Lsg. von 10,085 g Na_2HPO_4 im Liter. — 2. Lsg. von 50 g Na-Acetat im Liter. — 3. Lsg. von 40 g $Pb(NO_3)_2$ (oder weniger gut Pb-Acetat) im Liter. — 4. 5%ig. KJ-Lsg. in gelbem Glase. — Die Titration erfolgt in der Kälte. Als Korrektur giebt man den Pb-Verbrauch von 70 ccm W. und 5 ccm Na-Acetatlsg., 0,4—0,5 ccm, an. Zur Phosphatanalyse l. man 2 g in mit HNO_3 angesäuertem W. (200 ccm) u. titriert 40 ccm; bei Rohphosphaten l. man 5 g zu 250 ccm W. — Die Pb-Lsg. ist haltbar und billig; die Resultate sollen exakt sein. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **21**. 173—74.) HEFELMANN.

W. Macfarlane und **A. Wilson**, *Über schnelle Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl.* Es werden eine Normalmethode und eine Schnellmethode vorgeschlagen. — 1. Normalmethode. 2 g der Probe werden in einem 110 mm weiten Becherglase in 15 ccm HCl (D. 1,16) und 15 ccm HNO_3 (D. 1,42) gel. Die Fl. wird zur Trockne gebracht, 10 Minuten auf eine h. Platte gestellt u. der Rückstand nach erfolgter Abkühlung in 20 ccm HCl aufgenommen, die Lsg. auf die Hälfte eingedampft, mit 20 ccm sd. W. verd., filtriert und das Filtrat in einem 700 ccm-Becherglas aufgefangen. Nun wird mit NH_3 neutralisiert und Fe_2O_3 durch $(NH_4)HSO_3$ reduziert, der Überschufs an SO_2 verjagt u. so viel $FeCl_3$-Lsg. zugesetzt, dafs mehr Fe_2O_3 vorhanden ist, als zur Bindung der P_2O_5 notwendig ist. P_2O_5 u. Fe_2O_3 fällt man mittels $(NH_4)_2CO_3$, den Nd. filtriert man ab, wäscht zweimal mit h. W. aus u. l. wieder in verd. h. HCl. Die Lsg. wird mit konz. NH_3 übersättigt, der entstandene Nd. mit möglichst wenig HNO_3 wieder gel., die Fl. auf 85° erhitzt und mit 200 ccm Molybdänlsg. versetzt. Der Nd. wird abfiltriert, mit verd. HNO_3 (1 Tl. Säure von D. 1,42 auf 20 Tle. W.) ausgewaschen, mit verd. NH_3 (1 Tl. NH_3 von D. 0,88 auf 8 Tle. W.) gel. und das Filter mit h. W. ausgewaschen. Das Filtrat wird mit HCl neutralisiert, Mg-Mixtur zugefügt, gut umgerührt und $^1/_6$ Vol. konz. NH_3 zugesetzt. Der mit verd. NH_3 gewaschene Nd. wird geglüht und gewogen. — 2. Schnellmethode. Die Probe wird wie bei 1. gel., das Filtrat in einem 250 ccm-Kolben

aufgefangen und bis zur Marke aufgefüllt. Hiervon werden 20,28 ccm in einen Erlenmeyerkolben gebracht, 2 ccm konz. NH_3 zugefügt, mit konz. HCl neutralisiert und 17 ccm $NH_4(NO_3)$-Lsg. zugesetzt. Die Fl. wird auf 85° erhitzt, mit 20 ccm Molybdänlsg. versetzt, der Kolben mit einem Stöpsel geschlossen und 1 Minute lang kräftig geschüttelt. Der Nd. wird abfiltriert, dreimal mit verd. HNO_3 (1 Tl. HNO_3 vom D. 1,42 auf 50 Tle. W.) ausgewaschen, dann in eine tarierte Schale gespült, das W. im Dampfbad verjagt und die Schale samt Nd. gewogen. 20,28 ccm Fl. entspr. 0,163 g Eisen. Das Gewicht des Nd. in g × 10 ergiebt P in Proz. Das Verf. ist besonders für *Roheisen* geeignet. — Bei *Flufseisen* werden 2 g mit 20 ccm HNO_3 (D. 1,42) und 7 ccm W. gel., auf einer h. Platte zur Trockne gebracht und 5 Min. lang erhitzt. Der Rückstand wird mit 15 ccm HCl (D. 1,16) aufgenommen, die Fl. bis zur Hautbildung eingedampft, in einen Erlenmeyerkolben gespült, 15 ccm NH_4NO_3-Lsg. zugefügt u. auf 85° erwärmt. Nach Zusatz von 15 ccm Molybdänlsg. wird der Kolben verschlossen, 1 Minute geschüttelt, der Nd. abfiltriert und wie oben weiter behandelt. — *P_2O_5 in Schlacken.* 0,5 g werden in 8 ccm HCl gel., 12 ccm W. zugegeben, die Fl. zur Hälfte verdampft u. filtriert in einem 250 ccm-Kolben. 25 ccm der Lsg. werden mit 18 ccm NH_4NO_3-Lsg. und 20 ccm Molybdänlsg. bei 85° gefällt etc. Das Gewicht des Nd. × 74,66 = % P_2O_5. (The Iron and Coal Trade Review 1893. 330; Stahl u. Eisen **13**. 478—79.) HEFELMANN.

M. Märcker, *Untersuchung eines Superphosphats und einer reinen Phosphorsäurelösung.* (Forts. von **93**. I. 501.) Der Ausfall der früheren Unters. war insofern unerfreulich gewesen, als man zwar allgemein eine genügende Übereinstimmung der Molybdän- mit der Citratmethode erzielte, die Angaben der einzelnen Versuchsstationen aber erheblich von einander abwichen. Der Düngerausschufs beschlofs daher eine Fortsetzung der Verss. und versandte zu diesem Zweck eine nach gleichen Grundsätzen hergestellte Lsg., bereitet aus reinem Na-Phosphat und so viel Ca-, Fe- und Al-Salzen als einem mittleren Superphosphat von 16% l. P_2O_5 entspricht. Aufserdem wurde ein Entwurf für die Ausführung der Unters. festgestellt, nach dem genau analysiert werden sollte. Die Bestimmungen dieses Entwurfs für die Ausführung der P_2O_5-Bestimmung sowohl nach der Molybdänmethode, als nach der Citratmethode finden sich im Originale genau angegeben. Wie aus den mitgeteilten Zahlen hervorgeht, sind die von 35 an der Unters. beteiligten Analytikern erhaltenen Resultate bei Anwendung der Citratmethode sehr erfreulich, woraus man schliefsen kann, dafs die Citratbestimmung nach der gegebenen Vorschrift ihre Schuldigkeit voll gethan hat. Dagegen war die Übereinstimmung der nach der Molybdänmethode ausgeführten Bestimmungen eine sehr viel schlechtere, als bei den früheren Unterss., wo jeder nach seiner eigenen Methode gearbeitet hatte. Der Grund lag darin, dafs die gegebenen genauen Vorschriften zur Ausführung jeder einzelnen Operation nicht den Ansprüchen einer vollkommen richtigen Methode entsprachen. Demnach wiederholte sich bei dieser Gelegenheit die schon oft gemachte Erfahrung, dafs konventionelle Methoden ihre grofsen Schattenseiten haben, und man nur dann mit voller Sicherheit auf eine befriedigende Übereinstimmung rechnen kann, wenn sie auf einer vollkommen richtigen wissenschaftlichen Grundlage ruhen.

Vf. bespricht nun die Hauptfehler der vom Düngerausschufs vorgeschlagenen Molybdänmethode und beantragt die Fortsetzung der Unters. nach seinen neuen Vorschlägen. In der herzustellenden Lsg. soll die P_2O_5 nach der neuen FRESENIUS'schen Molybdänmethode (Neutralisieren der ammoniakal. Lsg. des Nd. und Zusatz von 7 ccm 10%ig. Ammoniak) bestimmt werden. Zur Kontrolle wird empfohlen: a. das Ausfällen mit einer Magnesiamixtur, die besonders reich an Ammoniak und Chlorammonium ist, b. das Ausfällen aus einer nicht neutralisierten Lsg., zu deren Herstellung der gelbe Nd. in nur so viel Ammoniak, als unbedingt nötig ist, zu l. wäre. (Landw. Vers.-Stat. **42**. 100—127. 5/6.) SACHSSE.

Adolphe Carnot, *Über die Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 340—43. — C. **93**. I. 502.) BODLÄNDER.

Adolphe Carnot, *Über die Bestimmung des Phosphors in den Ackererden.* Die Methode unterscheidet sich von der bei der Unters. von Stahl u. Eisen angewandten (**93**. I. 502) hauptsächlich dadurch, daſs man die Hauptmenge der organ. Substanz abröstet, und daſs man die Kieselsäure nicht durch Eindampfen mit H_2SO_4 unl. macht, weil dabei zu viel Gips entstehen würde. Bei doppelter Fällung des Molybdatniederschlages stört die Ggw. von l. Kieselsäure nicht, was aus Verss. hervorging, in welchen Wasserglas zur salpetersauren Lsg. vor Zufügung der Molybdatlsg. gesetzt wurde. Man wägt 10 g des bei 100° getrockneten Bodens ab, glüht mäſsig, feuchtet mit W. an, giebt vorsichtig überschüssige HNO_3 zu, erwärmt zwei Stunden unter Umrühren auf dem Wasserbade, ohne die M. zur Trockne kommen zu lassen, nimmt mit k. W. auf, filtriert, wäscht, dampft Filtrat samt Waschwasser auf etwa 50 ccm ein, giebt 5 ccm konz. HNO_3 und $^1/_2$ g Chromsäure in Krystallen zu und erhitzt mit aufgesetztem Trichter eine halbe Stunde zum Kochen, um den Rest der organischen Substanz zu zerstören. Darauf setzt man 5 g Ammoniumacetat und 50 ccm Molybdatlsg. (erhalten aus 150 g Ammoniummolybdat, die in 1 l W. gelöst sind, Vermischung mit 1 l HNO_3, D. 1,2, mehrtägiges Stehenlassen bei 60° u. Dekantieren) hinzu, erwärmt eine halbe Stunde auf 100°, läſst absetzen, dekantiert und wäscht durch Dekantieren mit W., dem $^1/_{20}$ seines Vol. von der Molybdatlsg. zugesetzt war. Den Nd. l. man in wss. NH_3, das mit einem Vol. W. versetzt ist, kühlt ab, neutralisiert das Filtrat mit HNO_3 und fügt noch 3 ccm konz. HNO_3 hinzu, die mit 4—5 ccm W. u. 4—5 ccm Molybdatlsg. versetzt ist. Man läſst zwei Stunden bei 40° stehen, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht mit 1%ig. HNO_3, zum Schluſs mit etwas reinem W. an der Pumpe, trocknet u. wägt. Das Gewicht des Nd. giebt, mit 0,0373 multipliziert, das Gewicht der Phosphorsäure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 343—46. 5/6.) BODLÄNDER.

Charles Baskerville, *Methode zur raschen Bestimmung des Phosphors in titanhaltigen Eisenerzen.* Zieht man die Schmelze des Erzes mit Soda u. Salpeter durch W. aus, so geht der gesamte Phosphor in die wss. Lsg. u. kann nach der Filtration vom Ungelösten und Ansäuern des Filtrats durch Zusatz von Ferrichlorid und NH_3 ausgefällt werden. Den Nd. l. man in HNO_3, fügt etwas konz. NH_3 und Molybdatlsg. zu und titriert den Phosphormolybdatniederschlag nach MANBY (**92**. II. 267) oder HANDY (**92**. II. 185). (J. Analyt. and Appl. Chem. **7**. 194—96. Univ. of North-Carolina.) BODLÄNDER.

Frank L. Crobaugh, *Schnelle Bestimmung des Phosphors in Kohle und Koks.* Man verascht nahezu vollständig, schmilzt mit Soda u. Salpeter, nimmt die Schmelze in HNO_3, D. 1,135, auf, filtriert und bestimmt die Phosphorsäure im Filtrat nach **93**. II. 131. (J. Analyt. and Appl. Chem. **7**. 223—24. April.) BODLÄNDER.

A. F. Holleman, *Volumetrische Methode für die Bestimmung der Phosphorsäure.* Vf. fällt die Phosphors. durch salpeters. Silber bei Ggw. von essigs. Natron und bestimmt den Überschuſs von Silber im Filtrat nach der Methode von VOLHARD. Damit die Fällung vollständig sei, muſs sämtliche Phosphors. als Na_2HPO_4 und keine freie S. vorhanden sein. Man erreicht dies leicht, indem man zu der betreffenden Lsg. so lange Normal-Natron zusetzt, bis mit Phenolphtaleïn Farbenumschlag eintritt. Die Fällung des phosphors. Silbers ist dann eine vollständige und wird durch die freiwerdende Essigs. nicht verhindert. Der Nd. von Ag_3PO_4 muſs sorgfältig vor dem Licht geschützt werden.

Die Ausführung der Analyse gestaltet sich folgendermaſsen: Man bringt in einen 200 ccm-Kolben 50 ccm der zu untersuchenden Lsg., welche ca. 200 mg P_2O_5 enthalten soll, fügt dann 10 ccm einer ungefähr normalen Lsg. von Natriumacetat hinzu

und darauf je 4,5 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Silberlsg. auf je 10 mg P_2O_5, auf die man die Lsg. schätzt. Unterdessen titriert man andere 10 ccm derselben Lsg. mit $^1/_{10}$ Norm.-Natron bei Ggw. von Phenolphtaleïn und fügt nun der zu untersuchenden Lsg. ein entsprechendes Quantum Natron weniger ca. 0,5 ccm, um auf alle Fälle einen Überschuſs zu vermeiden. Jetzt wird auf 200 ccm aufgefüllt, gut umgerührt u. filtriert, am besten durch ein Faltenfilter, und 100 ccm des Filtrats nach VOLHARD titriert. Um die rote Farbe des Filtrats zu zerstören, thut man gut, einige Tropfen konz. HNO_3 hinzuzufügen.

Die Methode ist anwendbar auch bei Ggw. von alkalischen Erden. Ggw. von NH_3 ist schädlich, da man die Lsg. dann nicht mit Phenolphtaleïn als Indikator neutralisieren kann. Es bleibt nichts übrig, als das NH_3 erst zu verjagen. Fe u. Al müssen zuerst gefällt werden, am besten, indem man zunächst nur das essigs. Natron zusetzt, als Phosphate. Der gut gewaschene Nd. wird geglüht. Sein Gewicht $\frac{x + 0{,}45}{2}$ giebt das Gewicht der in ihm enthaltenen P_2O_5. Die Genauigkeit der Methode ist befriedigend, doch fallen die Resultate bei Ggw. von Fe und Al etwas hoch aus. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 1—11. 12/4. Groningen.) MUHLERT.

John Clark, *Nachweis von Arsen in alkalischen Lösungen. Arsensäure* wird in alkal. Lsg. weder durch Zinkstaub, noch durch Aluminium oder Natriumamalgam zu Arsenwasserstoff reduziert. Die entgegengesetzten Angaben von FRESENIUS müssen durch Verwendung unreinen Aluminiums oder die Ggw. einer geringen Menge arseniger Säure veranlaſst worden sein. Für *arsenige Säure* ist der Nachweis durch Reduktion mit Aluminium in alk. Lsg. sehr empfindlich, aber quantitativ nicht anwendbar. (London Chem. Soc. [4/5.*]; Chem. News **67**. 249. 26/5.; J. Chem. Soc. London **63**. 884—85.) BODLÄNDER.

John Clark, *Verbesserungen in Reinsch's Verfahren.* Bei diesem Verfahren zum *Nachweis von Arsen* wird dasselbe auf Kupferblech niedergeschlagen. Gemischen, die organische Substanzen enthalten, wird dadurch das gesamte Arsen entzogen. Seiner Verwendung in der forensischen Chemie steht aber entgegen, daſs der Nachweis des Arsens auf dem Kupfer oft schwierig ist, weil sich beim Erhitzen eine Schicht von Chlorkupfer bildet u. nicht arsenige Säure, und weil keine quantitative Bestimmung des Arsens vorgenommen werden kann, indem nicht alles Arsen beim Erhitzen des damit überzogenen Kupferbleches verflüchtigt wird. Zur *quantitativen Bestimmung geringer Mengen von Arsen und Antimon* nebeneinander behandelt man das mit Arsen bedeckte Kupferblech in der Kälte mit einer alk. Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd, welche Arsen und Antimon in die Salze der Arsensäure u. Antimonsäure überführt. Man kocht, filtriert vom Kupferoxyd ab, dampft das Filtrat stark ein und destilliert mit Ferrochlorid und konz. HCl. Im Destillat fällt man durch H_2S das Arsen, im Rückstand das Antimon und bestimmt beide als Sulfide. — In der Diskussion macht DYER darauf aufmerksam, daſs geringe Mengen Arsen, die durch granuliertes Zink bequem nachgewiesen werden können, dem Nachweis in MARSH's Apparat häufig entgehen, wenn man gegossenes Zink anwendet. (London Chem. Soc. [4/5.*]; Chem. News **67**. 249—50. 26/5.; J. Chem. Soc. London **63**. 886—90.) BODLÄNDER.

P. L. Jumeau, *Bestimmung des Rhodan-, Cyan- und Chlorwasserstoffs.* Zur Bestimmung des *Rhodanwasserstoffs* bedient man sich der Titration desselben mit Permanganatlsg. nach der (**93**. I. 578) angegebenen Methode. Säuert man vor der Titrierung mit HCl statt mit H_2SO_4 an, so kann man die maſsanalytische Bestimmung gewichtsanalytisch durch Wägung der bei der Titration aus dem S des Rhodanwasserstoffs entstandenen H_2SO_4 in Form von Bariumsulfat kontrollieren. Wenn man nebeneinander Rhodanwasserstoff und HCl in Abwesenheit von Cyanwasserstoff,

oder Cyanwasserstoff u. Rhodanwasserstoff in Abwesenheit von HCl bestimmen will, so fällt man die Säuren in einem Teil der Lsg. durch Silbernitrat, wägt den Nd., bestimmt in einem anderen Teil der Probe den CNSH maßanalytisch und zieht die äquivalente Menge Rhodansilber von dem Gewicht des Nds. ab. Man kann auch ohne die Probe zu teilen, beide Säuren durch Silbernitrat fällen, den Nd. nach der Wägung in NH_3 lösen, mit W. verdünnen, durch HCl das Silber ausfällen und im Filtrat maßanalytisch den CNSH bestimmen.

Sind alle drei Säuren nebeneinander zu bestimmen, so fällt man sie gemeinsam durch Silberlsg. und wägt den N, l. ihn in NH_3, fällt das Silber durch HCl aus u. bestimmt im Filtrat den Rhodanwasserstoff maß- und zur Kontrolle gewichtsanalytisch. In einer anderen Portion der Fl. fällt man durch Silberlsg. die drei Säuren und bestimmt in einem Gramm des Nds. den Stickstoff nach KJELDAHL durch Erhitzung mit Nordhäuser H_2SO_4 und etwas Quecksilber. Von dem Gesamtstickstoff zieht man den im Rhodanwasserstoff enthaltenen ab, erhält die Menge des Cyanstickstoffs und aus der Differenz des berechneten Rhodansilbers vermehrt um das Cyansilber gegen den Gesamtnd. die Menge des Chlorsilbers. — Man kann auch zur Bestimmung der drei Säuren nebeneinander zuerst maßanalytisch den Rhodanwasserstoff unter Ansäuerung mit H_2SO_4 bestimmen, dann den Cyanwasserstoff, der aus dem Rhodanwasserstoff entstanden ist, und der aus den Cyaniden stammt, durch Kochen unter Zufügung von Zink verjagen und im Rückstand die HCl durch Silberfällung bestimmen. (Vorausgesetzt, daß kein HCl entweicht. Ref.) (Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **9**. 346—51. 5/6.) BODLÄNDER.

Otto Petterson und **August Smith**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff im schmiedbaren Eisen u. Stahl.* Löst man Eisen in schm. $KHSO_4$, so wird Fe oxydiert, während ein Teil der SO_3 zu SO_2 reduziert wird. Auch die Beimengungen des Eisens oxydieren sich mit Ausnahme des Graphits. SO_2 wird absorbiert, die aus dem gebundenen C entstandene CO_2 in $Ba(OH)_2$-Lsg. aufgefangen und später mit Säure ausgetrieben u. gewichtsanalytisch oder volumetrisch bestimmt (vergl. **90**. II. 119). *Ausführung.* $KHSO_4$ wird in einer Pt-Schale geschm. und so

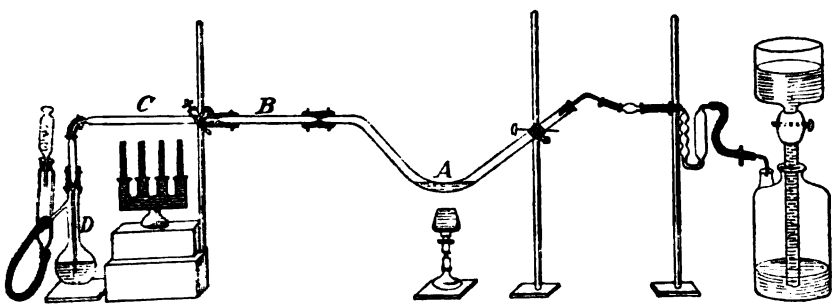


Fig. 16.

lange im Fluß erhalten, bis alle Blasen entwichen sind, und die Schm. wasserklar erscheint. Der erkaltete Kuchen wird aus der Schale genommen, der Rand, an dem sich etwaige Unreinigkeiten abgesetzt haben, abgeschabt, der Kuchen mittels Meisels in kleine Stücke zerteilt und in einem Stöpselglas aufbewahrt. — Etwa 35 g des Disulfats werden in einem in stumpfem Winkel gebogenen, 15 mm weiten Rohr von schwer schm. Glase (Fig. 16) eingeschmolzen. Man läßt *A* unter Durchleiten von CO_2-freier Luft erkalten. Das Eisen (0,5—0,6 g) wird in Form von dünnem Blech oder Bohrspänen (oder als Pulver im Pt-Eimerchen) in das Rohr eingeführt. Hinter das Zersetzungsrohr folgt gleich ein gerades Rohr, *B*, das ca. 20 g schwach ange-

feuchtete Chromsäurekrystalle zwischen Glaswollpfropfen hält und zur vollständigen Absorption von SO_2 und des etwa mitgehenden SO_3 dient. Aus dem CrO_3-Rohr treten die kohlenwassertoffhaltigen Gase in ein schwach glühendes CuO-Rohr, *C*, in dem die KW-stoffe oxydiert u. der Rest des SO_2 absorbiert werden. Die CO_2 wird nunmehr in Barytwasser, *D*, aufgefangen. Zur Darst. der letzteren l. man 5—6 g $Ba(OH)_2$ in 30 ccm sd. W. und filtriert die Lg. in den Absorptionskolben, der zur Hälfte mit sd. W. u. ein paar Tropfen HCl enthaltendem W. gefüllt ist. Der Kolben ist derselbe wie bei dem Universalapparat zur CO_2-Bestimmung von Petterson (**90**. II. 169). Nach Verb. mit dem Apparat wird der Kolben in k. W. eingestellt.

Ist das Eisen ins Oxydationsrohr eingeführt und der ganze Apparat geschlossen, so wird das Disulfat geschm., wobei sich das Eisen unter lebhafter, gleichmäfsiger Gasentwicklung auflöst. Nach 7 Minuten hört die Gasentwicklung auf, und die Fl. wird klar. Man läfst nun noch 10 Minuten Luft durchstreichen, trennt dann den Kolben vom Apparat und spült das Einleitungsrohr mit sd. W. aus. Auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen $KMnO_4$-Lsg. mufs die Lösung im Kolben schwach violett gefärbt werden, wenn keine in diese SO_2 übergegangen ist. Der Kolben wird nunmehr bis zum Ansatzrohr mit sd. W. gefüllt und weiter verfahren, wie früher (**90**. II. 169) beschrieben ist. Zur volumetrischen CO_2-Bestimmung dient der Apparat in Fig. 17, welcher bereits früher erläutert worden ist (loc. cit.). 0,01% C entsprechen 0,11 ccm CO_2. Zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Reagenzien ist ein blinder Versuch erforderlich. — Die Resultate stimmen unter sich sehr gut überein.

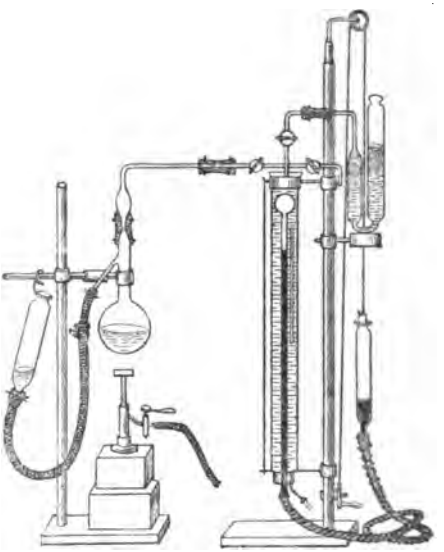


Fig. 17.

Graphitbestimmung. Da Graphit nicht verbrannt wird durch schm. $KHSO_4$, so bleibt dieser in der Schmelze beim Lösen derselben in HCl zurück. Man filtriert ihn in einem Pt-Rohr mit Asbestfilter ab, trocknet das Rohr, wägt es, verbrennt den Graphit durch Erhitzen in mit NO_2 beladener Luft und wägt das Pt-Rohr zurück. (Jernkontorets Annaler 1893. 293—316; Stahl und Eisen **13**. 337—39.) Hefelm.

Soura Lopes, *Nachweis des Cyanwasserstoffes.* Zum Nachweis von $HgCy_2$ neben anderen l. Cyaniden benutzt Vf. folgende Rk.: Erhitzt man NH_4Cl mit $HgCy_2$, so erhält man ein Doppelsalz von $HgNH_4$-Chlorid, und NH_4Cy wird verflüchtigt. Diese Rk. wird bei Ggw. von Weinsäure beschleunigt, welche NH_4Cy unter Bildung von NH_4-Tartrat zers. und HCy in Freiheit setzt. Vermutet man neben Alkalicyaniden $HgCy_2$, so fällt man das an Alkali gebundene Cy wie bekannt aus, säuert das Filtrat mit Weinsäure an, fügt NH_4Cl im Überschufs hinzu u. destilliert; im Filtrate findet sich die an Hg gebunden gewesene HCy vor. — Zum Nachweis der giftigen Cyanide bei Ggw. von nicht giftigen Cy-Verbb. hält Vf. das Verfahren von (Jacquemin für das derzeit geeignetste. Allein es besitzt zwei Fehlerquellen. Ent-

gegen allgemeiner Annahme zers. CO_2 bei längerer Einw. Ferrocyanwasserstoffsäure und weiterhin bildet sich auch NH_4Cy, wenn man eine neutrale Lsg. von K_4FeCy_6 bei 50—60° in Ggw. einer Mischung von NH_4-Salz und NaCl oder in Ggw. von NH_4Cl destilliert. Zur Vermeidung dieser Übelstände verfährt Vf. wie folgt: Man giebt die Substanz in einen Kolben mit überschüssiger Kalkmilch, erhitzt auf dem Dampfbade auf 100° zur Zers. der NH_4-Salze. Nachdem alles NH_3 verjagt worden ist, filtriert man die Fl., versetzt mit überschüssigem $NaHCO_3$ und destilliert die Fl. bei 60° in eine abgekühlte Vorlage über. $NaHCO_3$ zers. bei 60° die Alkalicyanide unter Entbindung von HCy, wird aber bei 70° schon selbst zersetzt. Die Temperatur darf daher nur zwischen 58 und 60° schwanken. — Will man $HgCy_2$ neben Ferrocyaniden nachweisen, so fügt man bei Abwesenheit von Alkalicyaniden Na_2S, statt $NaHCO_3$ zu der filtrierten NH_4-freien Fl., wodurch sich HgS und NaCy bildet, und zers. das letztere wie oben mit $NaHCO_3$. Zum Auffangen der HCy benutzt Vf. eine ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg., welche indes NH_3 nicht im Überschufs enthalten darf. Um den entstehenden Nd. als AgCy zu charakterisieren, l. Vf. den Nd. in sehr verd. $Na_2S_2O_3$-Lsg. fügt $FeSO_4$-Lsg. u. dann überschüssiges KOH hinzu. Man schüttelt die Mischung in Ggw. von Luft heftig durch, säuert mit HCl an u. filtriert das entstandene Berliner Blau sofort ab, um durch einen Ag_2S-Nd., der nach einiger Zeit auftritt, nicht gestört zu werden. — Man erhält die Rhodanreaktion, wenn man AgCy mit einer sehr verd. $(NH_4)HS$-Lsg. erwärmt, abfiltriert vom Ag_2S, das Filtrat auf dem Wasserbad konzentriert, mit HCl ansäuert und mit Fe^{III}-Salz versetzt. — Endlich kann man auch Lassaigne's Rk. benutzen, indem man AgCy in verd. $Na_2S_2O_3$-Lsg. l. und einige Tropfen $CuSO_4$ zusetzt. Es bildet sich ein weifser Nd. von $CuCy_2$. (J. Pharm. Chim. [5.] **27**. 550—53. Rio de Janeiro. Lab. der med. Fakultät.) Hefelmann.

Gerhard Krüss u. **Anton Karl Reischle**, *Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure.* Bei der Prüfung der Methode, in welcher Borsäure an überschüssige Magnesia gebunden und der Gehalt an Magnesia in Abzug gebracht wird, sowie der von Rose vorgeschlagenen, die auf der Zers. von überschüssigem Natriumcarbonat durch Borsäure beruht, kamen die Vff. zu den gleichen ungünstigen Resultaten, wie Krüss und Moraht (**90**. II. 989). Die auf der Überführung der Borsäure in den Methylester beruhende Methode von Gooch (**87**. 1183) gab Resultate, die zwischen 90,8 und 101,0% der angewandten Menge Borsäure schwankten. Die Ursache der zu niedrigen Ergebnisse ist, dafs auch nach zwölfmaliger Destillation mit Methylalkohol noch Spuren Borsäure in der Retorte zurückbleiben. Zuviel Borsäure wird scheinbar erhalten, wenn dieser Fehler infolge der Anziehung von CO_2 und W. durch den überschüssigen Kalk überkompensiert wird. Die Auflösung des Borats in überschüssiger H_2SO_4 und Messen des Überschusses einmal mit Orceïn, ein anderes Mal mit Helianthin als Indikator, wobei die Differenz der Titrationen die Menge der Borsäure ergiebt, führt wegen des nicht sehr exakten Farbenumschlags des Helianthins zu ungenauen Zahlen (vergl. Parmentier, **91**. II. 502). Die Wägung der Borsäure als Borfluorkalium nach Stolba (**72**. 365) giebt schlechte Resultate. Gute Ergebnisse werden durch Best. der Bors. aus der Gewichtsdifferenz nach Verflüchtigung als Ammoniumborfluorid erhalten. Hierbei vermischt man die Substanz mit Fluorammonium, erhitzt, fügt nach dem Erkalten H_2SO_4 zu u. erhitzt wieder zur Verjagung der letzten Spuren von Fluorbor. Geben die mit der Borsäure verbundenen Basen keine feuerbeständigen Sulfate, so mufs man eine der anderen Methoden anwenden, thut aber dann gut, die Borsäurebestimmung auf indirektem Wege durch Ermittelung der Basen u. des W. in dem Probematerial zu kontrollieren. (Z. anorg. Ch. **4**. 111—16. 27/5. München. Lab. d. Akad.) Bodländer.

Henri Moissan, *Bestimmung des Bors.* Unter den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Bors gab die auf der Einw. von Methylalkohol auf Borsäure be-

ruhende Methode von GOOCH die besten Resultate. Um sie schneller und sicherer auszuführen, benutzt Vf. folgenden Apparat (Fig. 18). Der Ballon *A* ist durch einen eingeriebenen Glasstopfen geschlossen, in welchen der Scheidetrichter *C* eingeschmolzen ist, dessen Röhre bis in die Mitte des Ballons herabgeht. Der Ballon *A* ist durch das Rohr *D* und einen Kautschukstopfen bei *E* mit dem Schlangenrohre in dem Kühlgefäfse verbunden. *G* ist ein ERLENMEYER'scher Kolben, der mit einem doppeltdurchbohrten Kautschukstopfen geschlossen ist und in diesen Öffnungen einerseits das Trichterrohr *F* trägt, in welches das Schlangenrohr endigt, andererseits das rechtwinklig gebogene Rohr *L*, das mit dem Kugelrohr *H* in Verb. steht. Dieses Kugelrohr ist mit 5%igem wss. Ammoniak gefüllt. Der Kolben *G* faſst ungefähr 125 ccm, er steht in der mit k. W. gefüllten Krystallisierschale *M*. Unter dem Ballon *A* ist eine mit gesättigter Chlorcalciumlsg. gefüllte Schale, die, mit dem Bunsenbrenner verbunden, ein bewegliches Wasserbad bildet.

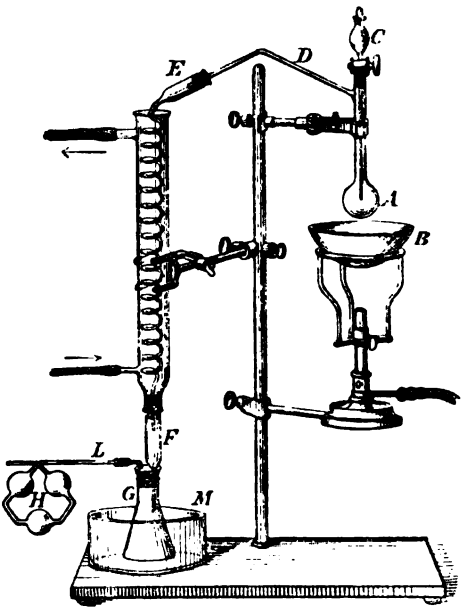


Fig. 18.

Das Bor muſs in Borsäure übergeführt sein, was man meist durch Behandlung der zu analysierenden Substanz mit Salpetersäure im geschlossenen Rohre erreicht. Man bringt das Gemisch von Borsäure und Salpetersäure in den Ballon *A* und destilliert zur Trockne. Der Ballon wird dann aus dem Wasserbade gezogen, man läſst durch den Trichter *C* 10 ccm Methylalkohol hineinfliefsen und destilliert wieder. Diese Operation wird viermal wiederholt, wobei man jedesmal vor dem Zusatz des A. sorgfältig zur Trockne destilliert. Dann führt man in den Apparat 1 ccm dest. W. und 1 ccm Salpetersäure ein, destilliert wieder und erschöpft nochmals durch drei aufeinanderfolgende Destillationen mit Methylalkohol. Kann man voraussetzen, daſs die Borsäure abdestilliert ist, so öffnet man den Stopfen von *G* u. fängt einen Tropfen des destillierenden A. auf einem schmalen Papierstreifen auf. Der A. muſs ohne grün gesäumte Flamme abbrennen, wenn die Operation vollendet ist. Ist noch Grünfärbung sichtbar, so setzt man zu dem Rückstande im Ballon *A* nochmals 0,5 ccm Salpetersäure und 5 ccm Methylalkohol und destilliert zum letzten Male. Die Dämpfe und mechanisch fortgerissenen Tröpfchen werden von dem Ammoniak des Kugelrohres *H* festgehalten. Man vereinigt dessen Inhalt mit der destillierten Fl. und bringt das Ganze auf gelöschten Kalk, der vorher als gebrannter Kalk gewogen ist und sich in einer Platinschale befindet. Man schüttelt lebhaft um und kühlt den Tiegel mit Eiswasser ab, um Erwärmung zu vermeiden, wenn die Fl. noch sehr sauer war.

Nachdem man $^1/_4$ Stunde stehen gelassen hat, überzeugt man sich von der Alkalität des Gemisches und dampft auf dem Wasserbade bei einer Temperatur ein, die niedriger ist als der K. des Methylalkohols. Dann trocknet man die Masse bei

steigender Temperatur und glüht zuletzt erst bei bedecktem Tiegel, dann bei offenem Tiegel. Das Gewicht muſs zuletzt konstant werden, die Gewichtsvermehrung giebt das Bor als Borsäureanhydrid. Der angewandte Kalk muſs in demselben Tiegel und in besonderer Weise dargestellt werden. Man erhitzt reines Kalknitrat so, daſs keine vollständige Zers. erfolgt, u. sich ein basisches Nitrat bildet, das leicht zu behandeln und aufzuwahren ist. Diese Verb. wird zu passender Zeit durch starkes Glühen in Ätzkalk verwandelt, von dessen Reinheit man sich durch Gewichtskonstanz nach wiederholtem Glühen überzeugt. Auf 0,5 g Borsäure wendet man 8—10 g Kalk an. Als Belege für das Verfahren giebt Vf. vier Bestimmungen von Borsäureanhydrid. Die Resultate liegen zwischen 99,6 und 99,73 %. (C. r. **116**. 1087 bis 1091. [15/5.*].) SACHSSE.

Alexander Bayer, *Über direkte Bestimmungen von Kali und Natron mittels der Ditartratmethode.* Vf. benutzt zu genanntem Zwecke die geringe Löslichkeit des Kaliumditartrats in A. verschiedener Konz. gegenüber dem Natriumditartrat. Der alkalihaltigen Lsg. wird so viel Na_2CO_3 zugesetzt, als der vorhandenen SO_3, P_2O_5, Cl in Pottaschen, Schlempekohlen etc. entspricht, so daſs also diese Säuren sämtlich an Na gebunden zu betrachten sind, und dann Essigsäure u. Weinsäure im Überschuſs. Die Bildung des K-Ditartrats wird durch Erhitzen vervollständigt, und schlieſslich wird so viel absol. A. zugesetzt, daſs die Fl. 25% A. enthält. Nach 2-stünd. Erhitzen wird die klare Lsg. filtriert, der Nd. nochmals mit einer gemessenen Menge 25%ig. A. zur Lsg. des Na-Ditartrats behandelt, schlieſslich mit 50%ig. A. gewaschen und der Nd. nebst Filter sd. mit $^1/_{20}$Normal-NaOH und Phenolphtaleïn bis rot titriert. — 1. Kalibestimmung. Bei *Pottasche* l. man 15 g in 500 ccm u. versetzt 25 ccm hiervon mit 0,3 g kryst. Na_2CO_3 und 6 ccm 80%ig. Essigsäure u. 2,4 g kryst. Weinsäure und erhitzt. Nach dem Erkalten setzt man 11 ccm absol. A. hinzu, rührt um und läſst 2 Stdn. stehen. Nach dem Filtrieren setzt man weitere 30 ccm 25%ig. A. hinzu, mischt 2—3 Minuten, filtriert ab u. wäscht mit 50%ig. A., bis 5 ccm Filtrat mit 2 Tropfen Lackmus nur 2 Tropfen $^1/_{20}$Normal-NaOH bis blau verbrauchen. Man erhält 60 ccm 25%ig. alkoh. Filtrat und verbraucht 60 ccm 50%ig. A. zum Waschen. 100 ccm 50%ig. A. l. so viel K-Ditartrat, als 2,4 ccm $^1/_{20}$Normal-NaOH entspr., 100 ccm 25%ig. A. so viel, als 7,0 ccm $^1/_{20}$Normal-NaOH entsprechen. Man addiert bei der Berechnung die Kubikzentimeter der Lösungskoeffizienten, hier also 5,6 ccm, direkt zu der zur Titration verbrauchten NaOH-Menge hinzu. — Die Lösungskoeffizienten für Na-Ditartrat in 25%ig. und 50%ig. A. sind 15-mal so groſs, als diejenigen des K-Ditartrats u. entsprechen pro 100 ccm 33,6, bezw. 116 ccm $^1/_{20}$Normal-NaOH. K-Ditartrat ist in einer gesättigten alkoh. Na-Ditartratlsg. unl. u. man zieht den Lösungskoeffizienten des K-Ditartrats erst dann in Rechnung, wenn sich die körnige Fällung des K-Ditartrats als frei von den Nadeln des Na-Ditartrats erweist. NH_4-Salze sind vorher zu verjagen. Resultate recht befriedigend. — 2. Natronbestimmung. Dieselbe fuſst auf der Thatsache, daſs Na-Ditartrat in 25%ig. A. ca. 15-mal löslicher ist, als K-Ditartrat, und daſs sich NH_4-Ditartrat in Ggw. von K-Salzen in K-Ditartrat und l. NH_4-Salze umsetzt. Das in einer 25%ig. alkoh. Lsg. in Ggw. von überschüssigem NH_4-Ditartrat gefundene K-Ditartrat entspricht nach Verss. Vfs. nur $^1/_2$ der dem Lösungskoeffizient entsprechenden K-Menge, so daſs ein Ditartrat der abgekürzten Formel $(^1/_2\,K + {}^1/_2\,NH_4)T_2$ anzunehmen ist. — Im alkoh. Filtrat vom K-Ditartrat findet sich neben letzterem alles Na-Ditartrat. K + Na können als Chloride gewogen werden. 150 ccm obiger Pottaschelsg. werden mit 20 ccm 80%ig. Essigsäure versetzt, erhitzt, 16 g kryst. trockenes NH_4-Ditartrat zugefügt und fast zum Sd. gebracht, erkalten gelassen und dann Fl. und Nd. in einen 250 ccm-Kolben gegeben und mit sehr wenig W. nachgespült. Hierauf setzt man 63 ccm absol. A. zu und füllt mit W. zur Marke auf. Nach 2 Stdn. filtriert man und verdampft 200 ccm Filtrat mit 3 ccm konz. HNO_3, erhitzt, glüht die M.,

l. dieselbe in W., versetzt mit $BaCl_2$ und dann mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$, filtriert, dampft in gewogener Pt-Schale ein und erhitzt. Es ergiebt sich ein Gemenge von NaCl und KCl, von welchem für KCl der berechnete, reduzierte Koeffizient: $\frac{1}{3} \times \frac{2 \times 7 \times 7{,}46}{1000} = 0{,}0348$ g KCl für 200 ccm abzuziehen ist. Eine direkte K-Bestimmung ergab: 0,03446 g KCl. — Die direkte Na-Bestimmung ist der bisher üblichen indirekten Bestimmung vorzuziehen. — Eine K-Bestimmung nach obigem Verf. dauert nur 3 Stunden. (Chem.-Ztg. **17**. 686—87.) HEFELMANN.

A. Ledebur, *Über Rothe's Verfahren der Trennung des Eisens von anderen Körpern.* Die früher (**92**. II. 555) beschriebene Methode von ROTHE beruht auf der Löslichkeit von $FeCl_3$, welches überschüssige HCl enthält, in Ä. Zur Extraktion des $FeCl_3$ dient der bereits beschriebene Apparat in Fig. 19. Vf. hat ROTHE's Verf. mit gutem Erfolge benutzt, und zwar zunächst bei der Bestimmung von Al im Eisen sowie zur Bestimmung von Cu, Pb und Zn in Erzen. — 1. Al im Eisen. Lösung von 5 g Eisen und Extraktion des $FeCl_3$ nach ROTHE (loc. cit.). Die eisenfreie Lsg., welche Al, Cu, Mn, Ni und Co enthielt, wurde in eine Abdampfschale gebracht und zur Verjagung der überschüssigen HCl und des gel. Ä. eingedampft. Der Rückstand wurde nach dem Befeuchten mit etwas HCl wieder in W. gel. und Al aus der mit etwa 6 g Na-Acetat versetzten Lösung durch Zusatz von 2 ccm konz. Na_2HPO_4-Lsg. in Siedehitze gefällt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht u. als $AlPO_4$ gewogen. Enthielt das $AlPO_4$ Spuren Fe, so wurde der Al-Nd. nach STEAD zunächst wieder in wenig HCl gel., die Lsg. in der Pt-Schale eingedampft, der Rückstand mit 2—3 ccm N und 2 g Al-freiem NaOH bei Kochhitze einige Zeit behandelt, die Lsg. mit W. auf 300 ccm gebracht und in 250 ccm der filtrierten Lsg. nach dem Ansäuern mit Essigsäure Al als Phosphat gefällt. Bei Mn-armem Fe kann man die erste Fällung mit Na_2HPO_4 unterlassen. — 2. Cu, Pb, Zn, Al, Ca, Mg und Mn in Erzen. 10 g ausgelaugter Kiesabbrände werden in HCl unter Zusatz von $KClO_3$ gel., zur Abscheidung der SiO_2 eingedampft, wieder in 25 ccm HCl und 30 ccm W. gelöst und das Unl. abfiltriert. Der Rückstand wurde wie gewöhnlich aufgeschlossen und die reine SiO_2 abfiltriert. Im Filtrat von SiO_2 wurden durch NH_3 in Siedehitze Fe, Al und Spuren von Pb gefällt, das Filtrat von diesen wurde mit Na_2S auf Ggw. von Cu, Zn u. Mn geprüft, war aber frei hiervon. Der durch NH_3 erhaltene Nd. wurde in HCl gel. und diese Lsg. mit der Hauptlsg. vereinigt. Die Fällung mit NH_3 war zur Entfernung der Alkalien vom Aufschlusse her erforderlich, da sich diese bei der Ä.-Behandlung ausscheiden und die Kapillare verstopfen. Die salzsaure Lsg. wurde nach ROTHE behandelt, wobei sich wenig Salz ($PbCl_2$?) ausschied. Nach Extraktion des Fe u. Verjagung der überschüssigen HCl wurden Pb, Cu, Sb durch H_2S gefällt, Al_2O_3 nebst etwas gel. Fe durch das Acetatverfahren von Mn und Zn getrennt und schliefslich diese Metalle wie auch CaO und MgO in gewöhnlicher Weise abgeschieden. — Das Verf. arbeitet sehr schnell und erfordert nur geringe Übung. As u. Sb gehen entweder ganz oder teilweise verloren. — Bezugsquelle des Apparates: C. RICHTER, Berlin NW., Calvinstr. 48.) (Stahl und Eisen **13**. 333—35. Freiberg. Bergakademie.) HEFELMANN.

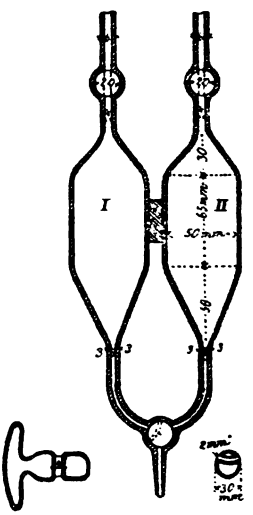


Fig. 19.

B. Kosmann, *Zur Trennung von Eisen und Aluminium, Mangan, Zink und Calcium.* Zu dem von R. B. Riggs (**92.** I. 1004) angegebenen Verf. der Trennung mittels NH_4-Acetat bemerkt Vf., dafs es einfacher sei, an Stelle des teuren u. leicht zerfliefslichen NH_4-Acetats, dessen Menge sich schwer bemessen läfst, NH_3 u. Essigsäure zu verwenden und wie folgt zu arbeiten: Die von SiO_2 abfiltrierte Lsg. wird leicht erwärmt u. mit festem, pulverisiertem $(NH_4)_2CO_3$ neutralisiert, bis ein bleibender Nd. erfolgt. Man setzt dann vorsichtig zu $^1/_5$ verd. Essigsäure zu, schüttelt öfters um, läfst einige Minuten stehen und erhitzt. Den entstehenden Schaum zerkocht man u. setzt zu der sd. Fl. vorsichtig NH_3, bis der saure Geruch verschwindet, kocht dann noch einmal auf und stellt den Becherkolben auf einen Strohkranz, worauf sich der ganze Nd. binnen 5 Minuten absetzt. Man dekantiert die Fl. über ein Filter ab, übergiefst den Nd. mit h. W., fügt einige Tropfen NH_3 hinzu, kocht abermals, läfst absetzen, bringt erst die Fl. und dann den Nd. aufs Filter, der mit h. W. ausgewaschen wird. Nur bei sehr Mn-reichen Erzen ist der Nd. nochmals zu lösen und zu fällen, in allen anderen Fällen ist alles Mn im Filtrat. — Auf diese Weise sind sicher zu scheiden: Mn, Zn, Pb, Ca von Al_2O_3 und Fe. — Zur Abscheidung des Mn wird das Filtrat ammoniakalisch gemacht, erwärmt u. nach N. Wolff ein Luftstrom durch eine Br gel. enthaltende Fl. geblasen, indem man sich eines Gebläses mit Quetschballon und Luftreservoir bedient. Bei Ggw. von Zn setzt sich neben MnO_2 etwas $ZnCO_3$ am Kolben ab, das auch CaO mit niederreifst. Die Fällung des Mn ist dann zu wiederholen. Bei Ggw. von nur wenig Mn fällt man dieses mit H_2O_2 in ammoniakal. Lsg. (Stahl u. Eisen **13.** 431. Berlin.) Hefelmann.

John Parry und **J. Jas. Morgan**, *Die Analyse von Eisen und Stahl* (Forts. zu **93.** I. 1046). Die üblichen Methoden zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs, des Graphits und des Schwefels werden beschrieben. (Industries 1893. 4/4.; Chem. News **67.** 247—48.) Bodländer.

Carl Müller, *Nachweis maskierten Eisens in der Pflanze.* Vf. wendet sich gegen die von Molisch (**92.** II. 332) für diesen Zweck angewandte Methode, der bereits einige auch von Molisch anerkannte (**93.** I. 857) Einwürfe von Arthur Meyer gemacht worden sind. Trotzdem hat indes Molisch seine Ansicht aufrecht erhalten, dafs die Hauptmasse des in der Pflanze vorhandenen Eisens in fester org. Bindung stecke. Molisch wendet zur Demaskierung des Eisens gesättigte Kalilsg. an. Wenn nun auch das im Handel in Stangenform vorkommende käufliche Kaliumhydroxyd in den vom Vf. untersuchten Fällen und sicher auch in den Fällen, wo Molisch es anwandte, eisenfrei war, so zeigt sich doch die in Glasgefäfsen aufbewahrte, aus eisenfreiem Kali dargestellte Kalilauge nach einiger Zeit eisenhaltig, weil das Kali den Glasgefäfsen Eisen entzieht. Molisch weist nun ferner das durch Kalilauge demaskierte Eisen durch Blutlaugensalzlsg. nach. Indes ist diese Probe in denjenigen Fällen, wo es sich um den Nachweis von Eisenspuren handelt, nur mit gröfster Vorsicht zu handhaben, und es darf dabei nur der Reaktionsbefund unmittelbar nach Anstellung der Rk. berücksichtigt werden. Vf. hat nämlich gefunden, dafs alle Blutlaugensalzproben in angesäuertem Zustande nach einiger Zeit selbst bei stärkster Verdünnung Berlinerblau ausscheiden und also das Eisen aus dem angewandten Blutlaugensalz nachweisen. Die von Molisch angewandte Methode ist demnach zu verwerfen, und seine Ansicht, dafs die Hauptmasse des in Pflanzen vorhandenen Eisens in fester organischer Bindung vorliegt, ist eine reine und durchaus hinfällig gewordene Hypothese. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **11.** 252—72. 25/5. Berlin.) Sachsse.

Gorgeu, *Bestimmung des Mangans.* Vf. macht einige kritische Bemerkungen über eine bereits 1864 von Guyard mitgeteilte Bestimmung des Mangans (vergl. Z. anal. Chem. **3.** 373). Die Methode besteht in der Fällung des Manganoxyduls durch

übermangansaures Kali in schwach saurer Lsg. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 214. 5/5. [24/3.*].) SACHSSE.

Carnot, *Bestimmung des Mangans.* Veranlafst durch die vorstehenden Bemerkungen von GORGEU, erinnert Vf. an seine Methode, die man **90**. I. 1029 mitgeteilt findet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 214. 5/5. [24/3.*].) SACHSSE.

K. H. Mertons, *Über den Einfluſs des Calciumchlorids auf die Fällung des Bleies als Sulfid.* Vf. hat beobachtet, daſs bei Ggw. von Chlorcalcium Bleisulfid schon durch einen bedeutend geringeren Überschuſs von Salzs., als sonst dazu erforderlich ist, wieder gelöst wird. Die Red. der Pharm. Centr.-H. kann diese Beobachtungen bestätigen. (Pharm. Centr.-H. **34**. 273—74. Samarang [Java].) MUHLERT.

Edgar F. Smith und **J. Bird Moyer**, *Über die Trennung des Quecksilbers von Wismut auf elektrolytischem Wege.* Nach CLASSEN „Quantitative Analyse durch Elektrolyse" kann man Quecksilber vom Wismut aus salpetersaurer Lsg. durch Elektrolyse trennen, indem jenes zuerst ausgefällt wird. Das ist aber nicht der Fall; es wird unter den verschiedensten Bedingungen Wismut gleichzeitig mit Quecksilber abgeschieden, in einigen Fällen sogar noch vor dem Quecksilber. (Z. anorg. Ch. **4**. 96—99. 27/5. Philadelphia. 15/4.) BODLÄNDER.

J. Laborde, *Neue Methode zur titrimetrischen Quecksilberbestimmung.* Das Verf. gründet sich auf die bekannte Rk.: $SnCl_2 + 2HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$; der Endpunkt der Rk. giebt sich durch eine sehr charakteristische Braunfärbung der Fl. zu erkennen. Versetzt man Mercurilsgg. mit unzureichenden Mengen $SnCl_2$, so entsteht ein rein weiſser Nd. von Hg_2Cl_2, fügt man jedoch überschüssiges $SnCl_2$ hinzu, so wird der Nd. durch Reduktion des Hg_2Cl_2 zu Hg schwarz gefärbt. — Titerstellung und Lösungen. Man löst 8 g Sn-Folie in 100 ccm konz. HCl und verd. auf auf 2 l. Diese Lsg. titriert man mit einer Lsg. von 10 g $HgCl_2$ im Liter und fügt zur Versuchslsg., um die verzögernde Einw. der stark salzsauren $SnCl_2$-Lsg. abzuschwächen auf 0,1 g Hg-Salz 5 ccm einer Lsg. von 100 g NH_4-Acetat und 100 g Essigsäure im Liter hinzu. Die Essigsäure begünstigt das Verschwinden der Braunfärbung an den Stellen, wo beim Eintropfen der $SnCl_2$-Lsg. diese im Überschuſs ist. Gegen Ende der Rk. verschwindet die Braunfärbung sehr langsam. Eine bleibende Braunfärbung des Nd. zeigt das Ende der Rk. an; auf weiteren Zusatz von 3—4 Tropfen $SnCl_2$-Lsg. muſs die ganze Fl. braun gefärbt werden. Etwa überschüssig zugesetztes $SnCl_2$ kann man mit Hg^{II}-Lsg. wieder zurücknehmen. — Das Verf. ist umgekehrt auch zur *Bestimmung des SnO durch $HgCl_2$-Lsg.* geeignet. — Die freie Säure in Hg^{II}-Lsgg. neutralisiert man durch Zusatz von NH_3 in Ggw. von NH_4-Acetat, um die Bildung von Hg-NH_4-Verbb. zu vermeiden. Alkalisalze, Salze der Erdalkalien, sowie die meisten anderen Metallsalze, endlich auch freie organische Säuren oder deren Alkalisalze stören die Rk. nicht. — Das beschriebene Verf. ist einer ausgedehnten Anwendung fähig und geeignet, auch minimale Mengen Hg (<1 mg Hg in 1 l Mineralwasser) sicher zu bestimmen. (J. Pharm. Chim. [5.] **27**. 507—9. Bordeaux. Landw. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

Stan. Bondzyński, *Aus dem Zinkpulver stammender Kadmiumspiegel bei der Untersuchung des Harns auf Quecksilber.* E. LUDWIG fällt im Harn Hg mit Zn-Pulver aus und destilliert das Hg aus dem Nd. in einer zur Kapillare ausgezogenen Röhre ab. Cd-haltiges Zn-Pulver liefert nun beim Glühen einen Metallspiegel, der dem Hg-Spiegel sehr ähnlich sieht, beim stärkeren Glühen glänzende Kügelchen von hartem Cd-Metall. In einem Zn-Pulver fand Vf. 1,63% Cd. Durch starkes Glühen wird Cd nicht vollständig entfernt, da es sehr flüchtig ist; auch nach einstündigem Glühen im H-Strome betrug der Cd-Gehalt noch 1%. — Die Kontrollprüfung des bei der LUDWIG'schen Probe erhaltenen Metallspiegels mit J darf man daher nie unter-

lassen, wenn man nicht nach LUDWIG anstatt Zn-Pulver, Cu-Pulver oder Cu-Blech oder Cu-Späne anwenden will. (Z. anal. Chem. **32**. 302—3. Zürich.) HEFELMANN.

Ferdinand Jean, *Maßanalytische Bestimmung des Kupfers, Eisens, Antimons und Zinks.* Vf. empfiehlt seinen Landsleuten die in Deutschland und England vielfach angewandte, allbekannte und alte Methode von WEIL zur Bestimmung des Kupfers mit Zinnchlorür (vgl. Z. anal. Chem. **9**. 297). Insofern enthält die vorliegende Arbeit nichts neues, denn daſs bei Ggw. von Eisen das Verf. auch noch anwendbar ist, hat WEIL ebenfalls bereits gezeigt. Als neu dürfte hervorzuheben sein, daſs Vf. das Verf. von WEIL auch auf Antimon und Zink angewendet wissen will. Antimonchlorid wird durch Zinnchlorür reduziert. Man setzt zu der Antimonchloridlsg. ein bestimmtes Vol. titrierter Kupferlsg. und verfährt sonst nach dem WEIL'schen Verf. Die Menge Zinnchlorür, die das Kupfer allein verbrauchen würde, wird von dem Gesamtverbrauch abgezogen, so daſs man dann die zur Reduktion des Antimonchlorids verbrauchte Menge aus der Differenz findet. Hat man in einer Probe pulverförmiges Zink, so behandelt man dieses mit einem bekannten Volum titrierter Kupferlsg., wodurch eine dem vorhandenen Zink äquivalente Menge Cu ausgefällt wird, und titriert dann das überschüssige Kupfer zurück. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 256—58. 5/5.) SACHSSE.

Edgar F. Smith und **D. L. Wallace**, *Die elektrolytische Trennung des Kupfers vom Antimon.* Antimon wird, wenn eine Lsg. niederer Oxydationsstufen desselben in Ammoniumtartrat elektrolysiert wird, schnell und vollständig ausgeschieden. Oxydiert man aber die Antimonverb. durch Brom und vermischt dann mit Weinsäure und überschüssigem NH_3, so wird Antimon durch den Strom nicht abgeschieden, Kupfer dagegen wird durch einen Strom von ca. 1 ccm Knallgas in der Minute vollständig an der Kathode niedergeschlagen (vgl. SMITH und MUHR **92**. I. 75), und vom Antimon getrennt. (J. Anal. and Appl. Chem. **7**. 189—90. April. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

Béla von Bittó, *Über die Erkennung und den qualitativen Nachweis einwertiger Alkohole.* Zur Erkennung gröſserer Mengen einwertiger Alkohole und Charakterisierung derselben schlägt Vf. folgenden Weg ein: Man l. ca. 0,5 g Methylviolett in 1 l W., fügt von dieser Lsg. zu mehreren Kubikzentimentern der zu untersuchenden Fl. 1—2 ccm und $^1/_2$—1 ccm Alkalipolysulfidlsg. und schüttelt um. Bei Ggw. einwertiger Alkohole nimmt die Fl. eine kirschrote bis violettrote Färbung an, wobei die Fl. klar bleibt. Die Färbung ändert sich bei längerem Stehen. Bei Abwesenheit von einwertigen Alkoholen nimmt die Fl. eine grünlichblaue Mischfarbe an und setzt nach einiger Zeit rötlichviolette Flocken ab. Methyl-, Äthyl-, Normalpropyl- und Isopropylalkohol liefern kirschrote Färbungen, tertiärer Butyl-, Isobutylalkohol, Isobutylcarbinol und Allylalkohol geben violettrote Färbungen. — Zwei- u. mehrwertige Alkohole, Kohlehydrate, Säuren, aromatische Verbb. liefern die Farbreaktionen nicht. (Chem.-Ztg. **17**. 611.) HEFELMANN.

F. Gantter, *Über die Brauchbarkeit der Fluoresceïnreaktion zum Nachweis von Saccharin im Bier.* Abgesehen von Bier fand Vf. die BÖRNSTEIN'sche Saccharinprobe: Erhitzen von Saccharin mit konz. H_2SO_4 und Resorcin als brauchbar und erachtet den HOOKER'schen Einwand, daſs Resorcin mit konz. H_2SO_4 allein schon dieselbe für das Saccharin charakteristische Fluoresceïnreaktion liefere, als hinfällig, da Benzoësäuresulfinid diese Rk. mit gröſser Itensität gebe, so daſs man bei passender Ausführung der Probe nicht irre geführt werden könne. Die BÖRNSTEIN'sche Rk. kann jedoch zum direkten Nachweis von Saccharin im Ätherextrakt des Bieres nicht verwendet werden, weil das im Ätherextrakt stets vorhandene Harz die Rk. mit gleicher Intensität liefert wie Saccharin, Vf. zieht den anderen, z. B. von

C. Schmitt vorgeschlagenen Verf., die beim Bier nicht gut verwendbar sind, das folgende vor:

Man dampft $^1/_2$ l Bier so weit ein, daſs das Extrakt gerade noch fl. ist, gieſst letzteres in ein 200 ccm-Stöpselglas ab, spült das Eingetrocknete mit wenig h. W. nach, füllt das Glas nach Zusatz einiger Tropfen HCl mit 95%ig. A. auf und schüttelt stark um. Man gieſst die alkoh. Fl. von dem entstandenen zähen Nd. ab, dampft sie ein und schüttelt sie im Stöpselglas mit Ä. aus. Die äth. Lsg. wird verdunstet, wobei das Saccharin neben dem Hopfenharz und Hopfenbitter in dem stark braun gefärbten Rückstand erhalten wird. Man kocht jetzt mit W. aus, wobei die harzigen Bierbestandteile gröſstenteils ungelöst bleiben, während das Saccharin in die schwach gelb gefärbte wss. Lsg. geht. Letztere verdampft man auf dem Uhrglas u. erhält das Saccharin als schwach gelblichen, kryst. Rückstand, der den charakteristischen Saccharingeschmack liefert, welcher bei saccharinfreiem Bier niemals auftritt. Dieser Rückstand kann als Testobjekt vor Gericht dienen. (Z. anal. Chem. **32**. 309—12. Heilbronn. Lab. Vfs.) Hefelmann.

J. A. Macwilliam, *Albumosefällung.* Die Sulfosalicylsäure fällt die primären Albumosen in der Kälte; der Nd. l. sich beim Erhitzen wieder auf u. scheidet sich beim Abkühlen wieder ab. Die Probe ist empfindlicher, als die Biuretreaktion. Deuteroalbumose wird durch das Reagens nur gefällt, wenn die Lsg. mit 2 oder 3 Vol. einer gesättigten Lsg. von Ammonsulfat versetzt wird. Der Peptonniederschlag ist im Überschuſs von Sulfosalicyls., ferner beim Erhitzen und beim Verdünnen l. Durch Abfiltrieren und Auswaschen einer Lsg. des Reagenzes läſst sich der Nd. von dem gröſsten Teil des Ammonsulfates befreien und giebt dann die Biuretreaktion schöner, als in der sonst benutzten, mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigten Lsg. (Brit. med. J. 1892. 115; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **7**. 396. 22/5.) Proskauer.

A. Ollendorff, *Über die praktische Bedeutung einiger neuen Eiweiſsproben.* Zouchlos hat folgende drei Eiweiſsreagenzien empfohlen: 1. Eine Mischung von 1 Teil Essigsäure mit 6 Teilen einer 1%ig. $HgCl_2$-Lsg. — 2. Eine Mischung von 100 ccm einer 10%ig. KSCN-Lsg. mit 20 ccm Essigsäure. — 3. Eine Mischung von Bernsteinsäure und KSCN in Substanz zu gleichen Teilen. Reagens 1 fand Vf. als wenig empfehlenswert, da es unsicher, nicht empfindlich genug und zu wenig bequem in der Anwendung ist. Reagens 2 erwies sich als brauchbar und zeigte noch 0,005% Eiweiſs scharf an. Unsicher ist es nur deshalb, weil der entstehende Nd. mit Propepton verwechselt werden kann. Reagens 3 indiziert nur 0,007% Eiweiſs, ist aber genügend sicher und bequem anwendbar für den Arzt. (Dtsch. Med. Ztg. 1893. 77; Repert. Pharm. **4**. 28.) Hefelmann.

T. Bogomolow, *Die Methoden der quantitativen Bestimmung des Urobilins im Harn.* Vf. giebt 2 einfache Verf. an: 1. Mittels des Spektroskops. Zu einer abgewogenen Harnmenge setzt man so lange $^1/_{100}$ N.-Alkalilsg. zu, bis Lackmuspapier neutrale Rk. zeigt, und dann mit groſser Vorsicht Alkali bis zur Grünfärbung zutröpfelt. Das Spektroskop zeigt dann den Absorptionsstreifen des alkal. Urobilins. — 2. Ohne Spektroskop. Man setzt zum Harn so lange Alkali hinzu, bis die Acidität stark abnimmt, und fügt alsdann Chlf. hinzu. Ist neutrale Rk. eingetreten, so setzt man einige Tropfen $CuSO_4$- oder $ZnCl_2$-Lsg. hinzu, wobei Rotfärbung eintritt. Man wiederholt jetzt den Vers. bis zur neutralen Rk., filtriert ab, versetzt mit Alkali bis zur Grünfärbung und berechnet die Zahl der Kubikzentimeter $^1/_{100}$ N.-Alkali, welche verbraucht wurden, um die neutrale Rk. in die alkal. überzuführen. Die Zahl mit 0,000 63 multipliziert, ergiebt den Urobilingehalt. (Dtsch. med. Wochenschr.; Dtsch. Med. Ztg. 1893. 78; Repert. Pharm. **4**. 29.) Hefelmann.

H. Droop Richmond und **L. K. Boseley**, *Wirkung der Hitze auf Milch.* Vff. erhitzten Milch $^1/_2$—3 Stunden in geschlossenen Flaschen auf 100° und bestimmten

vor und nach der Operation den Zuckergehalt der Proben: Geschah die Milchzuckerbestimmung gravimetrisch mit FEHLING'scher Lsg., so war eine Abnahme des Milchzuckergehaltes nicht zu entdecken, arbeitete man dagegen polarimetrisch, so zeigte sich eine mit der Dauer der Erhitzung wachsende Verminderung der Drehung. Milchzucker zeigt bekanntlich neben seiner normalen Drehung und Birotation noch eine Halbrotation, und Vff. vermuten, das durch das Erhitzen auf 100° eine gewisse Menge der hochrotierenden Modifikation gebildet wird. TOLLENS und SCHULZE hatten gefunden, daſs verd. ammoniakalische Zuckerlsgg. nur die normale Rotation aufweisen; beim Milchzucker der erhitzten Milch trifft diese Beobachtung nicht zu. Durch das Erhitzen der Milch auf 100° wird der Milchzucker, wie schon die Braunfärbung der Milch andeutet, partiell karamelisiert, und es ist bekannt, daſs Karamel (durch Erhitzen trockenen Zuckers auf 170° hergestellt) optisch inaktiv ist. WEISBERG (92. II. 458) hat übrigens gezeigt, daſs das Drehungsvermögens des Rohrzuckers durch mehrstündiges Erhitzen seiner Lsg. ebenfalls geschwächt sind. (Analyst. 18. 141—42. [Juni*] London.) HEFELMANN.

Weiss, *Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* STRASSMANN hatte auf Grund von ihm angestellter Parallelversuche das Verfahren Vfs. (93. I. 589) ungünstigt beurteilt, während LANG mit der Methode günstige Resultate erzielte. Vf. macht noch auf die Versuchsbedingungen aufmerksam u. hebt besonders folgende hervor: 1. Das Fettbenzin darf erst nach vollständiger Abscheidung, d. h. bei fettarmer Milch nach frühestens drei Stunden, bei fettreicher Milch nach mindestens 12 Stunden abgegossen werden. — 2. Man schüttle öfters um, jedenfalls noch einmal $^1/_4$ Stunde vor dem Abgieſsen. — 3. Der Fettrückstand muſs bis zur Gew.-Konstanz getrocknet werden, wobei ohne Schaden einige Zeit auf 110° erhitzt werden darf. Die Schale mit dem Fett kann bei beständigem Drehen direkt über der Flamme erhitzt werden. Proben, die eine Stunde lang bei 110° konstant blieben, entwickelten beim Erhitzen über direkter Flamme nach Petroleum riechende Dämpfe. Die letzten Anteile des Benzins werden also sehr schwer verflüchtigt. — 4. Beim Abmessen des Fettbzn. ist auf gleiche Temperatur zu achten; Wägung ist vorzuziehen. — L. LIEBERMANN und SZÉKELY (93. I. 802) sind unabhängig vom Vf. zu einem ähnlichen Verf. gelangt. Sie nehmen auf 100 ccm Milch 100 ccm Bzn. In 20 ccm des abgenommenen Fettbenzins wird der Gehalt an Fett bestimmt. Die gefundenen Gramme Fett (a), mit 5 multipliziert, sollen den Fettgehalt (p) in 100 ccm ergeben. Diese Berechnung ist fehlerhaft; denn setzt man D. des Butterfettes $= \sigma$, so ist folgender Ansatz zu machen:

$$\left(20 - \frac{a}{\sigma}\right) : a = 100 : p; \quad p = \frac{100\,a}{20 - \frac{a}{\sigma}}.$$

Setzt man nun $\sigma = 0{,}940$ und berechnet den theoretischen Fettgehalt für verschiedene a und vergleicht mit dem nach LIEBERMANN und SZÉKELY mittels $p' = 5a$ zu berechnenden Gehalte, so ergiebt sich:

$a =$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$p' = 5a =$	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
$p =$	2,568	3,099	3,636	4,178	4,747	5,281
$p - p' =$	0,068	0,099	0,136	0,178	0,227	0,281.

Die Fehler des Verfs. $(p—p')$ sind also nicht unerheblich und steigen mit dem Fettgehalt der Milch. Wenn das Verf. trotz der fehlerhaften Rechnung trotzdem gute Resultate liefert, so müssen dem Verf. selbst Fehler anhaften, welche die ungenaue Rechnung ausgleicht. (Pharm. Ztg. 38. 258. Neutomischl.) HEFELMANN.

W. Fahrion, *Über eine neue Methode der Fettuntersuchung.* HAZURA (88. 1260) hat die Oxydation mit $KMnO_4$ in alk. Lsg. dazu benutzt, die Zus. bis dahin unbe-

kannter ungesättigter Fettsäuren zu ermitteln. Das Verf. ist indes sehr zeitraubend, da die ungesättigten Fettsäuren zuerst durch äth. Extraktion der Pb-Salze von den gesättigten geschieden werden müssen. Vf. hat dieses Verf. wesentlich vereinfacht auf Grund folgender Beobachtungen: Solange ungesättigte Säuren zugegen sind, werden gesättigte von alk. $KMnO_4$-Lsg. nicht angegriffen. Die gesättigten Säuren lassen sich aber samt den unoxydiert gebliebenen ungesättigten mit PAe. — welcher die oxydierten ungesättigten Säuren absolut nicht löst — ausschütteln. Die aus dem Glycerin entstehende Oxalsäure verbleibt in der wss. Lsg., so daſs man, ohne vorher feste und fl. Fettsäuren zu trennen, die Fette selbst direkt, und zwar in der Wärme, oxydieren kann.

Ausführung: 10 g Fett werden in einer $1^1/_2$ l-Porzellanschale mit 10 g NaOH, A. und etwas W. völlig verseift. Nach dem Verjagen des A. l. man die alk. Seife in 1 l W., erhitzt zum Sd. u. fügt, je nach der Jodzahl des Fettes, 10—25 g $KMnO_4$ in ca. 5%iger Lsg. unter Umrühren allmählich hinzu. Schlieſslich kocht man kurze Zeit, filtriert durch ein Faltenfilter und säuert das Filtrat mit HCl an. Nach dem Erkalten filtriert man den Nd. durch Leinwand, preſst mit der Hand gut ab und erschöpft mit PAe. Da manche Oxydationsprodd. der fl. Fettsäuren, z. B. die Isolinusinsäure, nicht unl. in W. sind, so ist das saure wss. Filtrat noch näher zu untersuchen. Ausbeute: sehr gering. 10 g Talg ergaben nur 1 g festes Oxydationsprod., Dioxystearinsäure und etwas Azelaïnsäure, welch' letztere als sekundäres Oxydationsprod. auftritt. Für Dioxystearinsäure aus Talg wurde F. 126°, aus Butter u. Schweineschmalz F. 124° gefunden, während Hazura F. 137° fand. — Zum Nachweis der Linolsäure in nicht trocknenden Ölen verseift man, wie oben angegeben, kocht aber die beim Ansäuern des alk. Filtrats erhaltenen Ndd. direkt mit 1 l W. aus, filtriert sd. h., macht das Filtrat schwach alk., dampft es auf 100—150 ccm ein, spült die Lsg. noch h. in den Scheidetrichter, säuert mit HCl an u. äthert sie nach dem Erkalten aus. Azelaïnsäure sowie etwa durchs Filter gegangene Fettsäuren werden gel. Bei Abwesenheit von Linolsäure im Fett erhält man keinen festen Rückstand, bei Ggw. derselben schwimmt deren Oxydationsprod., Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure) als weiſse Flocken in der äth. Lsg. Sativinsäure ergab F. 152°, während Hazura F. 173° angiebt. Talg und Butter enthalten keine Linolsäure, wohl aber Schweineschmalz und Olivenöl, so daſs in letzteren beiden Baumwollsamenöl mittels des beschriebenen Verfahrens nicht nachgewiesen werden kann. (Chem.-Ztg. **17**. 610.)

Hefelmann.

Auguste Houzeau, *Versuche mit Gemischen von Butter u. verschiedenen Fetten.* Vf. hat seine, allerdings, wie er sagt, noch nicht ganz fertige Methode (**93**. I. 1094) auf eine Reihe von mehr oder weniger verfälschten Butterproben angewandt. Von diesen acht Proben wurden sofort vier als ganz sicher verfälscht erkannt, weil sie sich nach dem Verfahren des Vfs. nicht vollständig in A. lösten. Die anderen vier Proben hatten einen normalen, zwischen 59° und 72° liegenden Trübungspunkt und konnten entweder rein oder gefälscht sein. Sie wurden der sog. Unifikation mit folgendem Erfolg unterworfen:

Trübungspunkt nach der 1. Unifikation	64,5°	63,3°	61,2°	65,0°
„ „ „ 2. „	42,1°	40,9°	40,5°	42,0°

Der Trübungspunkt der ersten Unifikation ist normal, weil er nicht unter 60° liegt, und man nach der ersten Mitteilung des Vfs. weiſs, daſs Butterproben mit anfangs hohem Trübungspunkt zwei Unifikationen erfahren müssen. Die Trübungspunkte der zweiten Unifikation sind aber charakteristisch. Die Proben 1 u. 4 (mit 42,1, bezw. 42,0°) sind rein, weil sie den Trübungspunkt der unifizierten reinen Butter (42°) haben, was auch durch die Bestimmung der flüchtigen Säuren bestätigt wird. Die Butterproben 2 u. 3 (40,9° u. 40,5°) sind aber verfälscht, weil ihr Trübungspunkt

unter 42° ist. Man muſs daraus schlieſsen, daſs sie mit einem löslicheren Fette als das Butterfett verfälscht sind, nämlich mit Vegetalin, u. zwar berechnet Vf. für die Probe mit 40,9° eine Verfälschung mit 9% und für die Probe mit 40,5° eine solche mit 12% Vegetalin. Ähnliche Betrachtungen stellt Vf. auch für die oben erwähnten vier Proben an, die sofort als verfälscht erkannt wurden, u. schlieſst seine Mitteilung mit der Angabe zweier Analysenresultate nach seiner Methode, die mit verfälschten Butterproben von bekannter Zus. angestellt wurden. Die Übereinstimmung ist eine sehr befriedigende. (C. r. **116**. 1100—3. [15/5.*].) SACHSSE.

Raoul Brullé, *Allgemeine Methode zur Analyse der Butter.* Die Ggw. von vegetabilischen Fetten erkennt man durch eine alkoh. Silbernitratlsg., die charakteristische Farbenänderungen hervorruft. Man erhitzt in einer Probierröhre 12 ccm Butter mit 5 ccm der 25‰igen Silberlsg. Die mikroskopische Unters. der erhaltenen Krystalle nach dem Erkalten erlaubt, die Verfälschung mit Olivenöl zu erkennen. Schwieriger ist die Entdeckung der tierischen Fette. Man erhitzt 5 ccm vorher geschmolzene u. filtrierte Butter in einer Schale von 7 cm Durchmesser auf 148°. Sobald 130° erreicht ist, setzt man etwas gepulverten Bimsstein u. 8 Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu. Man mischt u. erhitzt ungefähr 12 Minuten, nach dem Erkalten prüft man mit dem Oleogrammeter, einem Instrument, an dem man den Widerstand messen kann, den die Butter dem Eindringen eines fremden Körpers entgegensetzt. Der Unterschied zwischen reiner Butter und Margarine in dieser Beziehung ist sehr groſs. Wahrscheinlich beruht dies auf dem verschiedenen Oxydationsgrad, den die Fette durch die Salpetersäure erfahren. Die tierischen Fette oxydieren sich stärker als die Butter u. wandeln sich in eine feste, widerstandsfähige M. um, die vielleicht Elaidin ist. (C. r. **116**. 1255—57. [29/5.*].) SACHSSE.

E. Hairs, *Über die Temperaturerhöhung beim Vermischen von Butter und Margarine mit Schwefelsäure.* Vf. hat das Verhalten von Naturbutter, Kunstbutter und Mischbutter gegenüber der bekannten MAUMENÉ'schen Probe untersucht. *Naturbutter* lieferte Temperaturerhöhungen von 24—28,7° (im Durchschnitt 26—27°), *Margarine* dagegen solche von 30,9—49,3° (im D. 31—40°). Eine Handelsbutter, welche beim Vermischen mit konz. H_2SO_4 eine Temperaturerhöhung von 29° zeigt, erscheint schon als verdächtig; eine derartige Probe ergab auch die niedrige REICHERT-MEISSL'sche Zahl von 22,2 und die hohe HEHNER'sche Zahl 89,66. *Mischbutter.* Solche aus 1 Butter und 1 Margarine ergab die Erhöhungen von 32°, bezw. 28,6, 27,5, solche aus 13 Butter u. 1 Margarine die Erhöhung von 30,25°. — Für Mischbutter leistet die MAUMENÉ'sche H_2SO_4-Probe also keine Dienste, weil je nach der Natur der die Margarine bildenden Fette die Differenzen gegenüber reiner Butter groſsen Schwankungen unterliegen. (J. Pharm. Chim. [5]. **27**. 582—84.) HEFELMANN.

S. Dzierzgowski, *Über die Lanolinbestimmung nach dem Verfahren von H. Helbing u. F. W. Passmore.* Vf. erhebt ähnliche Einwände gegen dieses Verf. (I. **93**. 142) wie GRAFF (**93**. I. 504), auf welche HELBING u. PASSMORE erwidert haben (**93**. I. 670). Die Methode hat nach Ansicht Vfs. zwei schwache Seiten: erstens läſst sich aus der Verseifungszahl des Lanolins die Natur oder der Grad der Verunreinigung nie ermitteln; denn es lassen sich Zusätze von Naphta etc. mit Fett so kombinieren, daſs sie gleiche Zahlen zeigen wie reines Lanolin. Zweitens werden bei der Verseifung so geringe Unterschiede gefunden, daſs diese diagnostisch nicht sicher zu verwerten sind. Beide Ansichten sucht Vf. durch Beleganalysen zu begründen. (Schluſs folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 289—93. Moskau. Kais. Inst. f. Exp.-Medizin.) HEFELMANN.

S. Dzierzgowski, *Über die Lanolinbestimmung nach dem Verfahren von H. Helbing und F. W. Passmore.* (Schluſs vom vorst. Ref.). Vf. hat das Moskauer mit dem Berliner Lanolin verglichen und gefunden, daſs letzteres erheblich reiner ist, da es

bei der das Lanolin nicht angreifenden Verseifung mit wss. KOH-Lsg. auf 100 g nur 0,100 g KOH verbraucht, während 100 g des Moskauer Lanolins 0,626 g KOH erfordern. — Zur richtigen Beurteilung eines Lanolins genügt die Verseifung mit alkoh. KOH-Lsg. nicht, diese ist vielmehr durch die Bestimmung der Verseifungszahl mittels wss. KOH-Lsg. zu kontrollieren. Das Verf. von HELBING und PASSMORE besitzt nur den Wert einer qualitativen, nicht aber den einer quantitativen Reinheitsprobe. (Pharm. Z. f. Rußland **32**. 308—10. Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Inst. f. Exp.-Medizin.) HEFELMANN.

L. B. Berend, *Zur Untersuchung des Wollfettes.* Bei der Unters. gereinigter Wollfette erhielt Vf. mittels der LIEBEN'schen Rk. auf Äthylalkohol resp. Körper, welche die Gruppen CH_3—CO—C oder CH_3—CH(OH) enthalten, niemals CHJ_3. Nur in einem Falle entstand ein geringer Nd., der ebensowenig CHJ_3 war, wie die von LIEBREICH erhaltenen Ndd. Die gegenteiligen Angaben MENTE's bezeichnet Vf. daher als unrichtig. Auch betreffs des Säuregehalts bestätigt Vf. LIEBREICH's Angaben; er erhielt im Mittel vieler Bestimmungen für Adeps lanae 0,658%, für Lanolin. anhydr. 0,0% freie Säure. Endlich bestätigt Vf. den von LIEBREICH betreffs des Cl-Gehaltes u. des Verhaltens in der Wärme für Adeps lanae u. Lanolin. anhydr. angegebenen Unterschied. (Pharm. Ztg. **88**. 284. Kiel. Universität.) HEFELMANN.

Lohmann, *Mehluntersuchung.* Vf. teilt einen Fall von Beimischung von *Kupfervitriol* zum Mehle mit. Der exakte mikrochemische Nachweis desselben stieß auf Schwierigkeiten, weil der Kleber den fein gepulverten Kupfervitriol umhüllte. Derselbe gelang aber, nachdem die herausgeschnittenen kleinen Punkte, die verdächtig waren, auf dem Objektträger mit Salzsäure betupft und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft worden waren. Es war wahrscheinlich mit Kupfervitriol gebeizter Saatweizen mit reinem Weizen vermahlen worden. Leider war es den beteiligten Bäckern nicht mehr möglich, der Sache weiter auf den Grund zu gehen. Das aus dem Mehle hergestellte Gebäck zeigte sich stellenweise grünblau gefärbt. (Pharm. Ztg. **38**. 275. 5/3.) PROSKAUER.

Léandre, *Praktische Verfahren zur Unters. der Mehle* (Schluß v. **93**. I. 898. 1049). Die bekannten Verff. zur Bestimmung des Eiweißes, der in W. l. Bestandteile und des Fettes werden eingehend beschrieben. (Rev. intern. falsific. **6**. 153—56. Paris.) HEFELMANN.

Alex. von Asbóth, *Methode zur vollständigen Analyse der Knollengewächse und die Zusammensetzung der Cetewayo-Kartoffel.* 1. *Wasser und Asche.* Von mehreren Kartoffeln schneidet man 6—8 g in dünne Scheiben, trocknet bei 50° vor u. schließlich bei 110°. — Die getrockneten, fein gemahlenen Schnitzel werden zur weiteren Analyse benutzt. — 2. *Gesamt-N* nach KJELDAHL-ASBOTH (**86**. 165). — 3. *Fett* nach SOXHLET. — 4. *Stärke und Dextrin* nach dem Ba-Verf. Vfs. (**89**. I. 202. 389). Die gewogene Substanz wird mit W. verrieben u. die Fl. auf ein gewaschenes Filter gebracht und schließlich alles auf das Filter geschlämmt und gewaschen. Der unl. Rückstand wurde zur Bestimmung der *unl. Proteïne* verwendet. Die Lsg. wurde im Wasserbad eingetrocknet, zuletzt in vacuo über H_2SO_4; der Rückstand ergiebt die in W. l. Stoffe. Dieselben wurden in W. gel. u. das Unl. als *in Wasser lösliches Protein* gewogen. Das Filtrat wurde zum Sirup eingedickt und mit 2 Vol. 90%ig. A. gemischt. Der Nd. wurde abfiltriert, mit A. gewaschen, in W. gel. und in der Lsg. *Dextrin* nach dem Ba-Verf. bestimmt. Der Rückstand der alkoh. Lsg. liefert event. vorhandene *Zucker- und Amidosäuren.* Man ermittelt Zucker wie bekannt und erfährt den Gehalt an Amidosäuren aus der Differenz. Zieht man das Dextrin von den in A. unl. Stoffen ab, so erfährt man den *Gummigehalt.* Den Gehalt an Amidosäuren kann man auf Asparagin (21,97% N) berechnen und aus der Differenz von: Gesamt-S- (l. Proteïn-N u. unl. Proteïn-N) erhalten.

Cetewayokartoffel (Zulukönigkartoffel), Solan. tuberos. Cetewayo, ist proteïnreicher, als die gewöhnliche Kartoffel bei gleichem Stärkegehalt, hat einen angenehmen Geschmack und erscheint sehr anbauwürdig. Sie enthält einen blauvioletten Farbstoff, der durch Säuren hellrot, durch Laugen grün gefärbt wird, sich in A. und W. l. und am Tageslicht oder beim Sd. zers. Zus.:

	W.	Asche	Fett	Unlösl. Proteïn	Lösl. Proteïn
Ursprüngliche Kartoffel	72,66	1,68	0,16	0,87	0,29
Getrocknete Kartoffel	—	6,07	0,59	5,43	1,05

	Asparagin	Dextrin	Andere Extr.-Stoffe	Stärke	Cellulose
Ursprüngliche Kartoffel	1,02	0,60	3,11	16,77	2,84
Getrocknete Kartoffel	3,73	2,20	11,41	61,35	8,17

(Chem.-Ztg. **17**. 725—26.) HEFELMANN.

Jos. Weidenbaum, *Die Glykogenbestimmung nach S. Fränkel.* Vf. hat diese Methode (**92**. II. 84) einer ausführlichen Prüfung unterzogen, die für dieselbe nicht günstig ausgefallen ist. Das auf das Sorgfältigste nach FRÄNKEL's Vorschriften dargestellte Glykogen giebt, in verd. Kalilauge gelöst, nach Neutralisation mit HCl mehr oder weniger starke Ndd. durch Kaliumquecksilberjodid und HCl. Das FRÄNKEL'sche Glykogen ist also stark verunreinigt. Je nach der Dauer der Behandlung des Fleischbreies mit Trichloressigsäure hat es einen mehr oder weniger hohen N-Gehalt, der unter Umständen so hoch anwachsen kann, daſs fast die Hälfte der Substanz wesentlich aus Eiweiſs bestehen muſs. Auſserdem enthält der sorgfältig nach FRÄNKEL mit Trichloressigsäure ausgezogene Fleischbrei noch sehr bedeutende Mengen Glykogen, wenn man denselben nach BRÜCKE-KÜLZ verarbeitet. Bei des Vfs. Verss. betrug der Rest nicht ausgezogenen Glykogens bis zu ungefähr $^1/_3$ der Gesamtmasse. Die annähernde Übereinstimmung der Analysen nach BRÜCKE-KÜLZ u. nach FRÄNKEL ist nur dadurch bedingt, daſs die Verunreinigung des FRÄNKEL'schen Präparates mehr oder weniger ergänzt, was durch die Mangelhaftigkeit der Extraktion an Glykogen nicht gewonnen wurde. (PFLÜGER's Arch. **54**. 319—32. 30/5. Bonn. Physiol. Lab.) SACHSSE.

E. R. Flint, *Über die gewichtsanalytische Bestimmung der Pentaglykosen.* Der Vf. giebt einen Auszug seiner gemeinsam mit TOLLENS durchgeführten Untersuchung, über welche **92**. II. 942 referiert wurde. (J. Analyt. and Appl. Chem. **7**. 190—94. April.) BODLÄNDER.

Van Ledden-Hulsebosch, *Untersuchung von Chinarinde mittels der Perforiermethode* (vgl. **93**. I. 664). 3 g feines Pulver der Chinarinde werden mit einem Gemisch von 1,5 ccm NH_3, 3 ccm starkem A. und 25,5 ccm Ä. in einem gut schlieſsenden Stöpselglase unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. mazeriert. Darauf pipettiert man von der überstehenden Fl. 10, bezw. 20 ccm in ein kleines Becherglas ab, fügt 1, bezw. 2 ccm verd. HCl und 9 ccm W. hinzu, verdampft A. und Ä. durch leichtes Erwärmen auf dem Wasserbade und überzeugt sich, daſs die zurückbleibende Lsg. von Hydrochloriden saure Rk. besitzt, andernfalls man ein paar Tropfen HCl zugiebt. Nach dem Abkühlen filtriert man die Fl. durch ein Wattebäuschchen in den Perforator und wäscht Becherglas und Trichter zweimal mit sehr wenig W. nach. Die saure Lsg. wird dann eine Stunde lang mit Ä. perforiert, um alle in Ä. l. Unreinigkeiten zu beseitigen. Darauf wird ein neues Kölbchen angelegt, die saure Fl. im Perforator alkal. gemacht und 2 Stdn. mit Ä. perforiert. Der Ä. wird darauf verdampft, der Rückstand, die Gesamtalkaloide der Chinarinde, getrocknet und gewogen. (Pharm. Weekbl. 1893. Nr. 2; Pharm. Ztg. **38**. 318.) HEFELMANN.

A. Neuburger, *Die Haenle'sche Methode zur Untersuchung des Honigs.* Vf. weist die absprechende Kritik MANSFELD's (**93.** I. 805) über das HAENLE'sche dialytische Verf. zurück, und zwar aus folgenden Gründen: MANSFELD habe den LAURENT'schen Polarisationsapparat benutzt u. seine Resultate auf WILD'sche Grade umgerechnet, während HAENLE ausdrücklich hervorhebe, daſs sein Verf. und die von ihm aufgestellten Formeln nur für den SOLEIL-DUBOSCQ'schen Apparat Geltung haben. Ferner habe MANSFELD die Dialyse, entgegen der Vorschrift HAENLE's, nicht bis zur konstanten Drehung fortgesetzt; 36-stünd. Dialyse sei in vielen Fällen nicht ausreichend. Im übrigen findet Vf. gerade in den von MANSFELD angezogenen analytischen Beispielen einen ferneren Beweis für die Brauchbarkeit des von ihm abfällig beurteilten Verf.; denn ein echter Honig drehte 15-stünd. Dialyse nur noch +0,61° LAURENT, während derselbe Honig, mit 50% Stärkesirup verfälscht, nach 36 Stdn. noch +15,5° LAURENT drehte. Endlich zeigt Vf., daſs die starke Linksdrehung der Blütenhonige, falls eine Verfälschung mit Glykose vorliegt, das Endresultat nur ganz unwesentlich beeinfluſst. — Für HAENLE's Verf. haben sich bisher günstig ausgesprochen: NESSLER, PICHAUER, ROESSLER, STAHL. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7.** 163—65.) HEFELMANN.

M. Mansfeld, *Erwiderung auf obigen Artikel* (s. vorst. Ref.). Vf. hält die Wahl des Polarisationsapparates zur Prüfung des HAENLE'schen Verf. für gleichgültig. Selbst nach 72-stünd. Dialyse reiner Naturhonige will Vf. noch „massenhaft" reduzierenden Zucker gefunden haben, und erklärt ein Verf., das event. 96 Stunden in Anspruch nehme, als wenig tauglich für die Praxis. Die AMTHOR'sche Kritik des HAENLE'schen Verfahrens sieht Vf. durch Erwiderung HAENLE's noch nicht als widerlegt an. — Sachliche Einwände bringt Vf. nicht bei und verzichtet aus Zeitmangel auf eine weitere Polemik. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7.** 165. Wien.) HEFELMANN.

Kobbe, *Über die Wertbestimmung des Bergamottöles.* Dem Vf. wurde ein garantiert reines Bergamottöl übergeben, das den von SCHIMMEL & Co. angeführten Merkmalen der Reinheit nicht entsprach. Das Öl zeigte D^{15}. 0,882 u. 38,5% Linaloolacetatgehalt und war in 1½—2 Tln. 80%ig. A. nicht l., sondern schied Öltropfen ab. Vf. vermutet, daſs je nach Ernte und Gewinnung gewisse Anomalien vorkommen können und die einzelnen Komponenten des Bergamottöles: Limonen, Dipenten, Linalool, Linaloolacetat und Bergapten in variablem Verhältnis zu einander stehen, u. daſs das untersuchte Öl besonders reich an Limonen sei. — Zur *Esterbestimmung im Bergamottöl* verfährt Vf. folgendermaſsen: 5 ccm Bergamottöl werden in ein ca. 100 ccm fassendes Kölbchen gegeben, event. eingewogen. Dann fügt man 25 ccm ½ Normal-KOH hinzu und digeriert ca. 2 Stdn. im Dampfbade, verd. hierauf mit 50 ccm W. und titriert mit Normal-HCl und Phenolphtaleïn zurück. Den Prozentgehalt (Z) an Linaloolacetat (Mol.-Gew. 196) ergiebt die Formel: $Z = 19{,}6a : g$, wobei a die verbrauchten Kubikzentimeter Normal-KOH und g das Gewicht des Bergamottöles bedeuten. Hat man das Öl nur abgemessen (5 ccm), und setzt man D. 0,881, so ist: $Zv = (19{,}6 \times a) : 4{,}405 = 4{,}45\,a$, d. h. die gefundenen Kubikzentimeter Normal-KOH braucht man nur mit 4,45 zu multiplizieren, um Z zu ermitteln. — Die Verseifung des Öles am Rückfluſskühler ist entbehrlich; bei längerem Digerieren mit KOH ergiebt sich bei Terpentinöl führenden Ölen ein höherer KOH-Verbrauch, als bei 2-stünd. Digestion. (Apoth.-Ztg. **8.** 238—39. Leipzig.) HEFELMANN.

Viktor Vedrödi, *Analyse des Tabaks und seiner Fabrikate.* Die vorliegende Arbeit Vfs. behandelt die experimentelle Kritik der *Nikotinbestimmungsmethoden* von THOMAS KOSUTÁNY (Z. anal. Chem. **21.** 68) u. von R. KISSLING (Z. anal. Chem. **21.** 64). Das erstere Verfahren wird in der Praxis wohl kaum benutzt, das letztere

dagegen ganz allgemein angewendet. KOSUTÁNY läfst der Nikotinbestimmung eine Ammonbestimmung vorausgehen; er mischt 20 g trockenes Tabakspulver nach dem Befeuchten mit W. mit Kalkmilch und stellt das Gemisch zur Bindung des NH_3 3—4 Tage in einen mit 20 ccm Normal-SO_3 beschickten Exsikkator. Durch Zurücktitrieren mit $Ba(OH)_2$ ermittelt man die NH_4-Menge. Der nach der NH_4-Bestimmung verbleibende Tabaksrückstand wird zur Nikotinbestimmung 6—7-mal mit je 80 bis 100 ccm k. W. ausgewaschen und die erhaltene alkal. Lsg. in einem Cylinder mit 20—25 Volumproz. PAe. unter öfterem Umschütteln 24 Stdn. stehen gelassen; diese Operation wird nach Abheben des PAe. noch zweimal wiederholt. Die vereinigten PAe.-Auszüge werden $^1/_{10}$Normal-SO_3 angesäuert, $^1/_2$ Tag stehen gelassen; die saure wss. Lsg. wird im Scheidetrichter abgetrennt und der PAe. mit W. vollständig entsäuert. Durch Zurücktitrieren der Säure mit $Ba(OH)_2$-Lsg. erfährt man den Nikotingehalt aus der Differenz. — Die Resultate beider Verff. stimmten unter sich recht befriedigend, dagegen ergaben sich bei 16 ungarischen Tabaken nach KISSLING um 0,26—3,0% höhere Nikotinwerte als nach KOSUTÁNY. Die höheren Werte nach KISSLING beruhen zum grofsen Teil auf der Thatsache, dafs aus den NH_4-Salzen entstehendes NH_3 als Nikotin titriert wird. Wurde der mit alkoh. NaOH-Lsg. befeuchtete Tabak mehrere Tage stehen gelassen, so dafs alles NH_3 verdunsten konnte, so ergaben sich bei der nachfolgenden Behandlung nach KISSLING niedrigere und besser mit den nach KOSUTÁNY's Verfahren erhaltenen Resultaten übereinstimmende Werte; ganz konstante Werte wurden jedoch nie erhalten, da bei längerer Berührung des Tabaks mit Ätznatron und Ätzkalk stets Nikotinverluste eintreten. Vf. legt Verlusten von 2—3% von 100 Nikotin keine Bedeutung bei, sondern führt die niedrigeren Werte nach längerem Stehen lediglich auf die vollständigere Verflüchtigung des NH_3 zurück. Die Prüfung des vom Nikotin befreiten Tabakrückstandes nach KISSLING lieferte den Beweis, dafs die Nikotinextraktion hier eine vollständige ist, dafs aber bei der Dest. im Wasserdampfstrome aus den N-haltigen Tabaksbestandteilen unter der Einw. von NaOH-Lsg. NH_3 gebildet wird. Diese Beobachtung ist nach Ansicht Vfs. event. für die Bestimmung des N in organischen Substanzen von allgemeiner Bedeutung. Weiterhin ergab sich, dafs bei der Dest. mit Ä. auch etwas Nikotin verflüchtigt wird, und dafs sich NH_3 mit dem Ä. bei der Dest. nicht völlig verflüchtigt, sondern dafs ein kleiner Teil im Destillationsrückstande verbleibt u. also erst mit Wasserdämpfen zugleich mit dem Nikotin übergeht. Der hierdurch entstehende unvermeidliche Fehler wird um so gröfser, je feuchter der verwendete Ä. und der verwendete Tabak sind. Endlich wies Vf. noch eindeutig nach, dafs sich Nikotin bei der Dest. mit Wasserdämpfen nahezu vollständig, bis auf 0,1—0,2%, abdestillieren läfst.

Der zweite Teil der Arbeit Vfs. behandelt die kritische Prüfung des Verf. von KOSUTÁNY. Zunächst stellte es sich heraus, dafs durch Behandeln mit Kalkmilch binnen 2—3 Tagen sämtliches NH_4 entfernt wird, während sich von dem Nikotin keine nennenswerte Menge verflüchtigt. Das aus 20 g Tabakspulver frei gemachte Nikotin läfst sich ferner durch 300—400 ccm W. vollständig auslaugen, u. es wird auch kein NH_3 ausgelaugt. Die Fehlerquelle der KOSUTÁNY'schen Methode liegt wesentlich darin, dafs das im wss. Auszuge gel. Nikotin durch PAe. nicht vollständig entzogen wird. In der letzten Operation, dem Überführen des Nikotins in saure, wss. Lsg., liegt keine Ursache zu Nikotinverlusten. — KOSUTÁNY's Verf., das sich leicht ausführen läfst, mufs nach den Verss. Vfs. also stets zu wenig Nikotin ergeben. KISSLING's Methode wäre durch vorgängige Entfernung des NH_4 zu verbessern: man läfst das Tabakspulver mit der alkoh. NaOH-Lsg. 3—4 Tage lang über H_2SO_4 im Exsikkator stehen und befeuchtet das Pulver nach dem Austrocknen alle 24 Stdn. 1—2-mal mit verd. A. so lange, bis alles NH_3 verdampft ist. Ferner müfste zur Extraktion des Tabakspulvers ein möglichst wasserfreier Ä. verwendet werden. Aber

selbst unter diesen Kautelen sind absolut sichere Resultate, wie oben auseinandergesetzt wurde, nicht zu erwarten.

Die Güte, die Stärke, die scharfe oder milde Beschaffenheit, sowie das Aroma des Tabaks stehen in keinem Verhältnis zu dem Nikotingehalt. Das Nikotin ist im Tabak vielleicht teils frei, teils ganz an starke Säuren, teils halb an schwache organ. Säuren gebunden, und neben dem Nikotin wirkt auf die Güte des Tabaks jedenfalls noch der Gehalt an NH_4-Salzen ein. In 7 ungarischen Tabaken variierte der NH_4-Gehalt von 0,549—1,323%. Vf. bestimmte NH_4 erstens nach dem oben skizzierten Verf. von KOSUTÁNY und zweitens nach folgender Differenzmethode: 20 g trockenes Tabakspulver wurden mit 100 ccm W. u. 100 ccm Kalkmilch im Wasserdampfstrome destilliert: man erhält Nikotin + NH_3 (lediglich NH_3 aus NH_4-Salzen, da Kalkmilch die anderen N-haltigen Körper nicht zers.). In einer zweiten Probe wurde Nikotin nach KISSLING, in einer dritten nach KOSUTÁNY bestimmt, und das Mittel aus beiden Nikotinzahlen von dem Säureverbrauch (Nikotin + NH_3) abgezogen. — Nikotianin von HERMSTÄDT und TROMMSDORF konnte Vf. im Destillate von Tabak nicht auffinden. (Z. anal. Chem. **32**. 277—96.) HEFELMANN.

G. Luff, *Über die Reduktionsgleichungen der nach Wein bestimmten Maltose und Dextrose.* Für die jetzt am meisten üblichen Bestimmungen der Maltose und Dextrose nach E. WEIN existieren keine Reduktionsgleichungen, wie solche von MAERCKER, ALLIHN u. a. für die SOXHLET'sche Bestimmung entworfen worden sind. Die nach Vf. berechnete Reduktionsgleichung für Maltose ist:

$$y = 1{,}1782x - 0{,}2182x^2,$$

worin y das reduzierte Kupfer und x die Maltose (Reduktionsfaktor 1 : 13) bedeutet. Die nach dieser Gleichung berechneten Kupfermengen, mit den von WEIN durch Bestimmung ermittelten verglichen, ergaben nur sehr geringe, meist nur in Bruchteilen bis zu 1 mg sich bewegende Differenzen.

Für die Bestimmung der Dextrose hat WEIN ebenfalls eine Tabelle unter Benutzung der FEHLING-SOXHLET'schen Lsg. ausgearbeitet. Aus derselben ergiebt sich nach Vf. als Reduktionsgleichung für die Dextrose:

$$y = 2{,}0420x - 0{,}7215x^2.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte für Dextrose (x) stimmen bis auf 0,5 mg Cu mit den von WEIN durch Bestimmung ermittelten überein. (Z. ges. Brauw. **16**. 182—85. Brautechn. Vers.-Stat. Weihenstephan.) PROSKAUER.

Alex. Grandval u. **Henri Lajoux**, *Bestimmung des Caffeïns in den Gewächsen.* Zum Freimachen des Caffeïns in den Drogen benutzt Vf. stets NH_3, da CaO u. MgO erfahrungsgemäfs Caffeïn partiell zurückhalten in Form von Verbb., welche durch Chlf. nicht zers. werden. — Ausführung: 5 g der fein gepulverten Droge giebt man in eine Porzellanschale und übergiefst die M. mit einem Gemisch aus 5 g Ä. und 1 g NH_3, das man vorher heftig durchgeschüttelt hat und auf die Droge bringt, ehe sich die Fll. getrennt haben. Man rührt die befeuchtete Masse gut durch und bringt sie in einen kontinuierlich wirkenden Extraktionsapparat, wo man sie mit 50 ccm Chlf. völlig erschöpft. Hierauf destilliert man das Chlf. ab und trocknet den Rückstand, bis der Chloroformgeruch verschwunden ist, fügt 1 ccm 1 : 10 verd. H_2SO_4 hinzu und läfst die Säure einige Minuten lang einwirken. Nun verd. man den angesäuerten Rückstand nach und nach mit kleinen Mengen sd. W. und filtriert die Lsg. durch ein vorher mit W. angefeuchtetes Heifswasserfilter. Fette, Harze und Chlorophyll bleiben zurück; das Filtrat ist gelblich. Man übersättigt dieses mit NH_3, verdampft sie auf dem Wasserbade, wobei sich der gröfste Teil des beigemengten Farbstoffs zusammenballt und eine Art Verb. mit $(NH_4)_2SO_4$ eingeht, welche von Chlf. nicht aufgenommen wird. Den Rückstand nimmt man mit Chlf. auf, filtriert die Lsg.,

wäscht das Filter völlig mit Chlf. aus und verdunstet viel Chloroformlsg. bei mäfsiger Wärme in einer tarierten Schale. Man erhält auf diese Weise farbloses, krystallinisches Caffeïn, das völlig tanninfrei ist. — Bei der Chlf.-Erschöpfung von grünem Kaffee oder Thee bemerkt man, dafs anfangs alles Chlorophyll extrahiert wird, später läuft das Chlf. farblos ab. Nach einiger Zeit färbt sich das zu extrahierende Pulver von der Oberfläche aus schön grün, infolge der Bildung von Chlorogensäure unter der Einw. von Luft und NH_3. — Gebrannter Kaffee giebt neben Caffeïn stark aromatisch riechende, braune, äth. Öle und braune Pigmente ab, welche sich durch oben beschriebene Reinigung des Rohcaffeins nicht entfernen lassen. Hier verfährt man wie folgt: Der Rückstand der Chloroformlsg. wird mit angeäuertem sd. W. aufgenommen, die Lsg. filtriert, das Filtrat mit NaOH alkal. gemacht und heftig mit Chlf. durchgeschüttelt. Die Chloroformausschüttlung wird zweimal wiederholt. Die Chloroformlsgg. liefern dann beim Verdunsten genügend reines Caffeïn. — Schwarzer Souchong Thee ergab: 2,9%, grüner Melangekaffee 0,99%, derselbe Kaffee gebrannt 0,9% und Kolanufs 2,3% Caffeïn. — Vorstehendes Verf. wollen Vff. so verbessern, dafs es allgemein für die Bestimmung der Alkaloide in Pflanzen verwendbar wird. (J. Pharm. Chim. [5.] **27**. 545—49.) HEFELMANN.

W. Camerer, *Entgegnung auf ein Referat, betreffend Harnsäurebestimmung und die Differenz zwischen Gesamtstickstoff und Hüfner-Stickstoff.* Die Entgegnung richtet sich gegen ein Referat, das über Vfs. Abhandlung: „Gesamtstickstoff, Harnstoff, Harnsäure und Xanthinkörper im menschlichen Harne" (vgl. **91**. II. 39) in dem Jahresberichte von SALKOWSKI und MUNK für physiologische Chemie 1891 erschienen ist. (Z. Biolog. **29**. 233—38. 16/6.) SACHSSE.

W. Camerer, *Die Methode der Harnstoffbestimmung nach Hüfner.* Vf. untersucht, ob man die nach HÜFNER's Vorschrift dargestellte Lauge nur einmal oder zweimal verwenden dürfe, wonach man günstigen Falls an Zeit und Geld sparen würde. Es wurde gefunden, dafs man die Lauge auch zu den feinsten Verss. unbedenklich zweimal verwenden kann. Vf. deckt ferner eine Fehlerquelle auf, die entstehen kann, wenn man zur Trocknung des Apparates denselben mit A. und Ä. ausschwenkt. Man findet in diesem Falle etwas zu viel. Obwohl man nun bei dem HÜFNER-Vers. selten in die Lage kommen wird, mit A. und Ä. zu trocknen, da meist so grofse Mengen Harn zu Gebote stehen, dafs man den Apparat genügend mit diesen ausschwenken kann, so mufs man doch nach dem Mitgeteilten vorsichtig sein, wenn man einmal in die Lage kommen sollte, den Apparat in der gedachten Art zu trocknen. Verss., die Vf. mit künstlichem Harn (Mischung von Harnstoff, Ammoniaksalzen, Harnsäure und Kreatin) anstellte, zeigten eine viel geringere prozentische Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Gesamtstickstoff als bei wirklichem Harn. Die Ursache liegt zum Teil in der langsameren Gasentwicklung in der klebrigen Fl. des Harns. Verss. mit gezuckerter Harnstofflsg. gaben ein kleines Plus. (Z. Biolog. **29**. 239—46. 16/6.) SACHSSE.

Carl Wulff, *Zum Nachweis der Harnsäure in den Organen.* Vf. hat früher (**93**. I. 801) seine Bedenken gegen die Resultate HORBACZEWSKI's bezüglich der Nachweisung der Harnsäure dargelegt. Diese Bedenken sind nunmehr durch nachträgliche Mitteilungen von HORBACZEWSKI beseitigt worden, und es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dafs das von HORBACZEWSKI erhaltene Produkt wirklich Harnsäure war. Dadurch werden aber die allgemeinen Ausführungen Vfs. über den Nachweis der Harnsäure in den Organen in keiner Weise berührt. In jedem Falle erscheint das Verlangen unabweislich, bei derartigen Verss., wie sie HORBACZEWSKI angestellt hat, die Abwesenheit von Xanthin darzuthun (vgl. **93**. I. 787; **93**. II. 33). (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 107—8. 25/5. Berlin. Physiol.-Chem. Inst.) SACHSSE.

Rudolf Benedikt und **Huge Strache**, *Zur Analyse der ätherischen Öle.* Um ätherische Öle zu identifizieren und auf ihre Reinheit zu prüfen, ist es wichtig, quantitative Reaktionen derselben zu kennen, die nach Art der Bestimmung der Jodzahl, Verseifungszahl und Methylzahl eine Unterscheidung der einzelnen Öle ermöglichen. Eine für ätherische Öle wichtige Umsetzung ist die Rk. der in denselben enthaltenen Aldehyde und Ketone mit Phenylhydrazin. Durch Behandlung der Öle mit gewogenen Mengen Phenylhydrazin, Oxydation des nicht gebundenen Hydrazins mittels Permanganat und Messung des entwickelten Stickstoffs erhält man nach STRACHE (92. II. 74) die „Carbonylzahl". Bei der Messung des Stickstoffs kann die Spannung des aus dem Phenylhydrazin neben Stickstoff entstehenden Benzols eliminiert werden, indem man in den das Gas enthaltenden engen Maßcylinder (Fig. 20) das mit W. gefüllte U-Rohr einführt und durch den Trichter A. zufließen läßt. Derselbe steigt in hohem Strahle in die Höhe und löst das verdampfte und flüssige Bzl. Den A. verdrängt man durch Nachspülen mit Wasser aus dem Cylinder und führt diesen sodann in reines W. über, in welchem der Stickstoff gemessen wird.

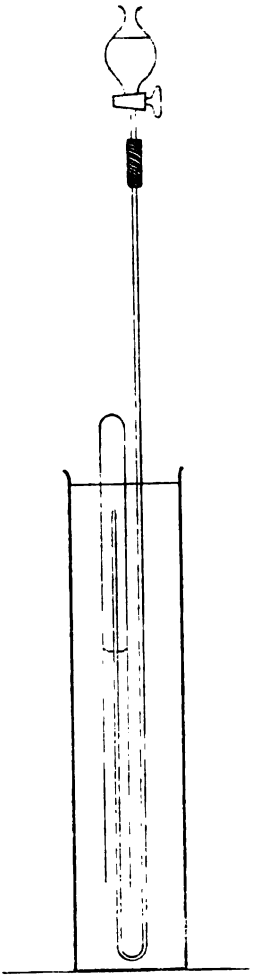


Fig. 20.

Als *Carbonylzahl* bezeichen die Vff. den in $^1/_{10}$ %en ausgedrückten Gehalt eines Öles an Carbonylsauerstoff. Diese Zahl wurde für Anis-, Angelika-, Bajola-, Bergamotte-, Cajeput-, Calmus-, Cedernholz-, Citronell-, Citronen-, Cubeben-, Cumin-, Fenchel-, Krausemünz-, Kümmel-, Macis, Matico-, Mandel-, Nelken-, Pfeffermünz-, Pomeranzen-, Rauten-, Rosmarin-, Sandelholz-, Wachholder- und Zimtöl bestimmt. (Monatshefte f. Chemie **14**. 270—77. [20/4.*]; Wien. Lab. d. techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

W. P. Dreaper, *Bestimmung von Gerb- und Gallussäure.* Zur raschen Bestimmung der beiden Säuren neben einander fällt man dieselben in Ggw. von Bariumcarbonat durch eine titrierte Lösung von Kupfersulfat und bestimmt das Ende der Reaktion, indem man einen Tropfen der Lsg. auf ein Stück dickes Filtrierpapier bringt u. dessen Rückseite mit Ferrocyankalium prüft. Wenn man Kupfersulfat ohne Zusatz von Bariumcarbonat zu der Lsg. der beiden Säuren bringt, hängt die Menge des Nd. von der Konzentration der Fl. ab, und gleichzeitig ist der Nd. so voluminös, daß er sich schwer filtrieren läßt. Der Zusatz des Bariumcarbonats bewirkt vollständige Fällung der Säuren, indem er die freigewordene H_2SO_4 bindet, und das Carbonat und Sulfat des Bariums bewirken, daß gegen Ende der Rk. der Nd. sich zusammenballt, und die Fl. sich rasch klärt. Auch wenn die Lsg. eine Säure enthält, die ein l. Bariumsalz bildet, z. B. HCl, findet vollständige Fällung der Säuren statt. — Man kann *Gallussäure neben Gerbsäure* bestimmen, indem man nach vollendeter Bestimmung der Menge beider Säuren zusammen in einer anderen Probe der Fl. die Gerbsäure durch eine wss. Lsg. von Gelatine fällt, dann mit Kochsalz sättigt, 10 ccm

$^1/_{20}$ Normal-H_2SO_4 und 5 g Bariumsulfat zusetzt, schüttelt und filtriert. Der Zusatz des Bariumsulfats bewirkt, daſs sich der Nd. besser absetzt. Das Filtrat titriert man nach Zusatz von überschüssigem Bariumcarbonat mit Kupfersulfatlsg. u. erhält so die Menge der Gallussäure; die Differenz gegen die Summe beider Säuren ergiebt die Menge der Gerbsäure. Der Vf. drückt die Mengen beider Säuren in Grammen verbrauchten Kupferoxyds aus. 1 g Tanninsäure verbrauchte 50 ccm $^1/_4$ Normal-Kupfersulfatlsg., 1 g Gallussäure 90 ccm; indessen ist der Vf. nicht sicher, daſs diese Säuren wirklich rein waren. Die sehr rasch auszuführende Methode ist namentlich dann anwendbar, wenn es bei der Fabrikation darauf ankommt, die Abnahme oder Zunahme der Säuren in Lsgg. oder Extrakten festzustellen, in denen nur die Menge, nicht aber die Art der Säuren variiert. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 412—15. London. Section. [1/5.*].) BODLÄNDER.

Ernst Milliau, *Reinheitsprüfung von Coprah- und Palmöl.* Coprah-(Kokosnuſs-)öl l. sich bei 30—31° in 2 Vol. absol. A., Palmöl bei gleicher Temperatur erst in 4 Vol. absol. A. Zugesetzte pflanzliche oder tierische Fette machen beide Öle fast unl. in genannten Mengen absol. A. — Ausführung: 1. Man schüttelt in einer graduierten Röhre 20 ccm Öl mit 40 ccm 90%ig. A. 1 Minute lang durch. Das Öl wird auf diese Weise von freien Fettsäuren und sonstigen Unreinigkeiten befreit. 95%ig. A. l. eine gewisse Menge Neutralfett, und das Öl selbst nimmt 15—20% A. auf. — 2. Von dem mit 95%ig. A. gewaschenen Kokosnuſsöl behandelt man 5 ccm im graduierten Rohre mit 10 ccm absol. A. und stellt das Gemisch in ein Wasserbad von genau 30—31° ein. Nach einigen Sekunden nimmt man das Rohr heraus, schüttelt es $^1/_2$ Minute kräftig durch und setzt es dann in das Wasserbad zurück. Reines Coprahöl l. sich vollkommen klar auf; bei Ggw. von Arachis-, Sesam-, Baumwollsamenöl etc. bildet sich eine trübe Mischung, aus der sich das zugesetzte fremde Öl bald in feinen Tröpfchen abscheidet. Bei Ggw. von 20% Palmöl bleibt die Lsg. im unteren Teile trübe. — Zur Reinheitsprüfung von Palmöl verwendet man auf 5 ccm Öl 20 ccm absol. A. und verfährt im übrigen, wie angegeben wurde. Palmöl mit 20% Coprahöl l. sich schon in 15 ccm absol. A. Bei Coprah- und Palmölkuchen extrahiert man zuerst die Öle und prüft sie nach obiger Vorschrift. — Die französische Seifenindustrie verbraucht beiläufig an Coprah- und Palmöl jährlich 100 Mill. Kilogramm. (J. Pharm. Chim. [5.] **27**. 524—26.) HEFELMANN.

Rob. Henriques, *Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaren II.* (vergl. **92**. II. 999). Es wurde zunächst die Frage nach dem Verhalten der surrogathaltigen Kautschuke beim Vulkanisieren untersucht. In allen derartigen Handelsprodd. fand sich ein starker Cl-Gehalt vor. Wenn das Vulkanisieren nicht mittels SCl bewirkt worden ist, muſs man auf Ggw. von weiſsem Faktis schlieſsen, wenn alkoh. NaOH erheblichere Anteile entzieht und Cl nachzuweisen ist. Der Cl-Gehalt der fertigen Waren ist jedoch erheblich geringer, als er es nach dem Gehalt an weiſsem Faktis sein sollte. Es geht also ein groſser Teil des Cl beim Vulkanisieren verloren. — Fällt die Cl-Rk. negativ aus, während alkoh. NaOH erhebliche Mengen herauslöst, so kann das vulkanisierte Prod. entweder braune Faktis oder fette Öle beigemischt enthalten. Da die fetten Öle, wie experimentell bewiesen wurde, nur ca. 1% S-haltende Fettsäuren beim Vulkanisieren liefern, so erlaubt der S-Gehalt der Fettsäuren aus der Extraktion mittels alkoh. NaOH einen Rückschluſs auf die Menge etwa verwendeten braunen Faktis. In Weichgummis, die auf gewöhnliche Weise bei 100—130° mit S oder Sulfiden vulkanisiert worden sind, deutet also ein Cl-Gehalt stets auf die Verwendung weiſser Faktis. Der gröſste Teil der sogen. *Patentgummis* werden jedoch nach PARKES' Verf. auf k. Wege mittels SCl vulkanisiert. Unter Patentgummi versteht man entgegen der Angabe vieler Lehrbücher nicht vulkanisierte Waren, die durch Sd. mit KOH-Lsg. von überschüs-

sigem S befreit worden sind, sondern vielmehr die aus sog. Patentplatten gefertigten Waren. Patentplatten werden nicht durch Walzen des Rohgummis, sondern durch Schneiden von Kautschukblöcken dargestellt. Im Mastikator (Knetmaschine) stellt man kleine Blöcke von gut gereinigtem Rohkautschuk her und vereinigt mehrere solcher kleinerer Blöcke durch hydraulische Pressen zu einem gröfseren Block, der im Prefscylinder mittels künstlicher Kälte so weit erhärtet wird, dafs er sich mit der Schneidemaschine in Platten von beliebiger Dicke schneiden läfst. Alle Patentgummis zeigen vom Schneiden her die bekannte Riefelung, die man indes bei minderwertigen, gewalzten Platten durch Aufdrucken eines Stoffes vor dem Vulkanisieren nachzuahmen sucht; der Stoff überträgt seine Struktur auf die noch weiche Platte und hinterläfst ähnliche Eindrücke wie das Messer bei der geschnittenen Platte. Fast alle Patentgummis werden meist behufs Vulkanisation — die nur die oberen Teile betrifft — durch eine Lsg. von SCl in SCl_2 oder Bzn. gezogen oder in geschlossenen Räumen mit SCl-Dämpfen behandelt, dann bei höherer Temperatur getrocknet und mit NaOH-Lsg. abgespült; auch kann man die Platten beiderseits mit S-Blumen bestreuen und im gewöhnlichen Vulkanisationsofen schwefeln. Diese vulkanisierten Patentgummis enthalten oft mehr S, niemals mehr Cl, als dem Verhältnis 1 S : 1 Cl entspricht. Auch vulkanisierter Patentgummi giebt an alkoh. NaOH-Lsg. nur wenig ab (1—3%), und der lösl. Anteil besteht zumeist aus S und Cl.

	I Übervulkan. Pat.-Paragummi	II Zu schwach vulk. P.-Parag.	III Unvulkan. Patentplatte	IV Vulkan. Patentplatte
Asche	0,46	0,46	0,18	0,18
S	5,19	0,50	—	1,07
Cl	5,61	0,57	—	0,89
Durch alkoh. NaOH extrahiert	2,9	2,2	1,94	1,66
Asche des Extraktes	0,67	0,9	davon S — davon Cl —	0,57 0,57
Extrahierter Gummi	—	—	1,94	0,54

I und II hatte Vf. selbst mit SCl vulkanisiert; III ist eine authentisch gute Patentplatte, IV dieselbe Platte vulkanisiert. — Im Handel kommen überdies auch mit Faktis (Rüböl-, Cottonölfaktis) verfälschte Patentgummis vor, wie folgende Analysen beweisen.

Asche	0,67	—	0,2
S	3,68	2,37	1,86
Cl	3,63	2,51	1,33
Rückstand d. Extraktion	84,3	92,1	94,5
Asche davon	1,8	—	0,88
S im Extraktionsrückst.	1,92	1,77	0,83
Cl im Extraktionsrückst.	1,31	1,54	1,17
Gelöst S + Cl	4,08	1,57	1,19
Gelöst organisches	12,5	6,5	5.

(Chem.-Ztg. **17**. 707—9. Berlin N. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

F. Gantter, *Über eine neue Methode zum Nachweis von Baumwollsamenöl in Schweinefett und Olivenöl und über die annähernde Schätzung des Gehaltes an Baumwollsamenöl im Schweinefett.* Nachdem man Baumwollsamenöl durch Erhitzen oder eine andere Behandlung indifferent gegen die BECCHI'sche Silbernitratprobe gemacht hat, ist der quantitative Nachweis derselben in anderen Ölen und Fetten sehr erschwert worden. Vf. ist zur FLÜCKIGER'schen Probe mit konz. H_2SO_4 zurückgekehrt und hat diese folgendermafsen verbessert: In ein Reagierglas bringt man 1 ccm ge-

schmolzenes Fett oder Öl, welche völlig wasserfrei sein müssen, löst in 10 ccm PAe., läfst aus einem Tropfglas einen Tropfen konz. H_2SO_4 in die Lsg. fallen u. schüttelt sofort stark um. Reines Schweinefett färbt sich dabei hell strohgelb bis schwach rötlichgelb; die Lsg. bleibt anfangs klar, nach und nach setzen sich aus derselben stark rotgelb gefärbte schwere Tropfen ab, während die darüber stehende Fl. kaum gelblich gefärbt, meistens wasserhell bleibt. Cottonöl dagegen färbt sich sofort stark braun bis schwarz und behält diese Färbung nach sehr langem Stehen. 1% Cottonöl im Schweinefett giebt die Rk. noch deutlich. — Reines Olivenöl wird bei der Probe Vfs. zuerst schwach dunkel gefärbt, nach 2 Stunden setzt sich ein stark rotgelb gefärbtes, dickes Öl zu Boden, und die darüberstehende Fl. ist fast wasserhell. Bei Ggw. von Cotton- oder Erdnufsöl tritt bleibende Dunkelbraunfärbung ein.

Zur annähernden Schätzung des Gehaltes an Cottonöl im Schweinefett kann die Jodzahl nach dem Verf. Vfs. (**93**. I. 804. 805) dienen. 100 mg Schweinefett absorbieren 23—27 mg, 100 mg Cottonöl 43—45 mg J. Schweinefett mit Zusatz von 10—20% Cottonöl liefert die Jodzahl 26—28, solches mit 20—30% Cottonöl die Jodzahl 28—30 etc. In Verb. mit der H_2SO_4-Probe lassen sich auf diese Weise noch 10% Cottonöl im Schweinefett schätzen. — Reines Schweinefett soll folgende Anforderungen erfüllen: 1. Es darf sich bei der H_2SO_4-Probe nur strohgelb, höchstens rotgelb färben. — 2. Es darf keine höhere Jodzahl als 27 ergeben. Unter 27 Proben Schweinefett fand Vf. nur eine mit der Jodzahl 32, die bei der H_2SO_4-Probe kein Cottonöl vorzeigte. (Z. anal. Chem. **32**. 303—8. Heilbronn. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

G. Lunge, *Über die relative Wirksamkeit von Absorptionsapparaten, besonders von Kokstürmen und Plattensäulen.* Gegen die Ausführungen von HURTER (**93**. I. 908) erhebt der Vf. mehrere Einwendungen. HURTER stellt fest, dafs, um die gleiche Absorption hervorzurufen, die in einem Flüssigkeitsspray, der einen Bestandteil eines Gasgemisches absorbieren soll, enthaltenen Teilchen einen Durchmesser haben müssen, der nur $^1/_{10}$ von demjenigen ist, welchen Gasblasen besitzen, die in Fl. aufsteigen. Diese Bedingung ist aber sehr leicht zu erfüllen, und auch eine feinere Verteilung der Fl. ist zu erreichen. Bei der Berechnung der Zeit, während welcher Flüssigkeit und Gas in Berührung sind, wenn entweder ein Spray durch ein Gas oder ein Gas durch eine Fl. hindurchstreicht, nimmt HURTER mit Recht an, dafs das Gas mit einer Geschwindigkeit von 0,3 m in der Sekunde aufsteigt. Für die Geschwindigkeit, mit der der Spray in einem Gase herabfällt, nimmt er aber den Wert $\sqrt{\frac{2H}{g}}$ des freien Falles im luftleeren Raum an. Das ist eine zu grofse Geschwindigkeit, denn man weifs, dafs die in Dampf u. Nebel enthaltenen Flüssigkeitsteilchen nur äufserst langsam zu Boden sinken. Wenn es auch nicht gelingt, einen Spray von solcher Feinheit herzustellen, so wird doch jedenfalls die Geschwindigkeit sehr kleiner fallender Flüssigkeitsteilchen ganz erheblich unter den theoretischen Wert herabgedrückt, besonders wenn man die lebendige Kraft der sich aufwärts bewegenden Gase in Betracht zieht, welche den Fall der Tröpfchen gleichfalls verzögert. Es ist also keineswegs unumstöfslich bewiesen, dafs unter keinen Umständen Absorption von Gasen mittels eines Sprays rationeller ist, als durch Blasen, die in einer Fl. aufsteigen.

Betreffs der von HURTER vorgenommenen Abschätzung der Vorteile der *Kokstürme* gegenüber den vom Vf. (**87**. 1449) vorgeschlagenen *Plattensäulen* hebt der Vf. zunächst hervor, dafs HURTER's Vers. über die Verteilung der Fl. in einem Koksturm nicht einwandfrei ist. Auch unter den eingehaltenen Bedingungen zeigen HURTER's Verss., dafs zwar die Fläche, über die sich die Fl. ausbreitet, eine grofse

ist, daſs aber die Hauptmenge der Fl. in dem zentralen Teile bleibt, und nur ein geringer Teil sich an der Peripherie der benetzten Stelle befindet. Was die Verteilung der Gase in den Türmen betrifft, so ist der Einwand von HURTER nicht ganz zutreffend, daſs das Gas nicht nur durch die weiten Kanäle geht, sondern auch durch die engeren. Jedenfalls geht die Hauptmenge der Gase denjenigen Weg, auf dem sie den geringsten Widerstand findet, was schon daraus hervorgeht, daſs Kokstürme, die infolge längeren Gebrauchs viel feinen Grus enthalten, für Gase nahezu undurchlässig sind, wiewohl doch auch in ihnen zahlreiche enge Kanäle vorhanden sind, durch die das Gas hindurch gehen könnte. Das Gas, welches durch weite Kanäle geht, kommt aber natürlich mit der Fl. nur in sehr geringe Berührung. Um vollständige Absorption zu bewirken, muſs man sehr hohe Kokstürme anwenden. Die gleichmäſsigen Kanäle in den Plattensäulen bewirken eine viel innigere Berührung von Fl. mit Gas, weil keine weiten Kanäle vorhanden sind, durch welche die Hauptmenge des Gases, ohne Absorption zu erleiden, hindurch geht. Es können deshalb die Plattensäulen weit niedriger sein, als die Kokstürme. Wie gute Erfolge mit den Plattensäulen erzielt sind, ergiebt sich u. a. aus der Mitteilung von GUTTMANN (**93**. I. 543. 904) über die Fabrikation der HNO_3. Abgesehen von der stärkeren Absorption in den Plattensäulen spricht für diese aber auch der Umstand, daſs ihr Material ohne chemische Einw. auf die Bestandteile der Fll. oder der Gase ist, welche die Säulen passieren. Das ist namentlich wichtig, weil durch Koks Stickoxyde teilweise reduziert werden. Die gröſsere Menge der Fl., die in den Kokstürmen enthalten ist, ist nach HURTER günstig, weil sie die Schwankungen in der Menge und der Zus. der zugeführten Gase ausgleicht. Der gleiche Vorteil kann aber bei den Plattentürmen dadurch erreicht werden, daſs man z. B. bei der Absorption des Chlorwasserstoffs mit den Plattensäulen irdene Reservoirs kombiniert, in denen die Hauptmenge des Gases absorbiert wird. Diese Reservoirs vollziehen dieselbe Regulierung, wie der tiefere Teil des Kokstumes. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 417—21. Newcastle. Section. [11/5.*].) BODLÄNDER.

M. Gerber, *Neue Verfahren und Apparate zur Konzentration der Schwefelsäure.* Vf. giebt eine Beschreibung des KESSLER'schen Verf., Schwefels. vermittels heiſser Verbrennungsgase zu konzentrieren. Die Schwefels. läuft durch eine Kolonne, ähnlich einer SAVALLE'schen Rektifikationskolonne, in welcher ihr entgegen die heiſsen Gase geführt werden, deren Wärme so systematisch ausgenutzt wird. Die Konzentration erfolgt bei ziemlich niedriger Temperatur, da durch den lebhaften Luftstrom die Verdampfung befördert wird. Durch die in den Verbrennungsgasen stets sich vorfindende SO_2 werden etwa beigemengte nitrose Verbb. zersetzt. Der untere Teil der Kolonne und die darunter befindliche Sammelschale, in der die letzte Konzentration erfolgt, bestehen aus Thon, der obere Teil aus Blei. Im Betrieb soll sich der Apparat bewährt haben. (Mon. scient. [4.] **7**. I. 366—69.) MUHLERT.

W. Leybold, *Über Mischung und Schichtung von Gasen.* Die Leuchtgasanstalten geben zuweilen deshalb ein ungleichmäſsiges Gas ab, weil das im Gasbehälter längere Zeit befindliche Gas die Temperatur der Umgebung annimmt und dadurch bei starker Kälte schwerer, bei groſser Wärme leichter ist, als das von den Retorten gelieferte Gas. Eine Mischung im Gasbehälter erfolgt aber nur sehr langsam. Von geringerer Bedeutung ist es in groſsen Gasanstalten, daſs die einzelnen Retorten in den verschiedenen Perioden der Vergasung Leuchtgas verschiedener Leuchtkraft abgeben, u. daſs dieses sich nur langsam mischt; doch kann in kleinen Gasanstalten auch dieser Übelstand eintreten. Um die hauptsächliche Ursache der Verschiedenheit des Leuchtgases, die Temperaturschwankungen, zu beseitigen, empfiehlt es sich, die Gasbehälter zu umbauen. (J. f. Gasbel. **36**. 261—64. Frankfurt a. M.) BODLÄNDER.

Wilhelm Spilker und **Carl Loewe**, *Herstellung von Alkalicarbonat mittels Elektrolyse.* Der Anodenraum enthält Chlornatriumlsg., der Kathodenraum Carbonatlsg. In letzteren wird CO_2 eingeleitet und dadurch das Ätznatron, welches bei der Elektrolyse entsteht, in Carbonat verwandelt. Chlornatrium soll nicht durch die Diaphragmen diffundieren. Die Konzentration der Chloridlsg. soll bei der Elektrolyse unter Abnahme des Vol. konstant bleiben, wenn ein gewisser Gleichgewichtszustand erreicht ist und ebenso die Konzentration der Carbonatlsg. unter Zunahme des Vol. Man stellt eine Reihe von elektrischen Bädern treppenförmig über einander auf, so daſs die Kathodenräume unter sich und die Anodenräume unter sich verbunden sind. Leitet man in den Kathodenraum kontinuierlich CO_2 ein und läſst in den Anodenraum kontinuierlich Chloridlsg. zuströmen, so flieſst aus dem untersten Kathodenraum beständig fertige Carbonatlsg. aus, während aus den verschlossenen Anodenräumen ein kontinuierlicher Chlorgasstrom entweicht. (Ö. P. Kl. 75. 26/5. 92.; DINGL. Pol. J. **288**. 186—87.) BODLÄNDER.

Theophile Raynaud, *Darstellung von Soda und Chlor.* Beim Erhitzen von Kochsalz mit Eisenvitriol entweicht Chlor oder HCl, je nachdem die Erhitzung bei Abschluſs oder Zutritt von Feuchtigkeit vorgenommen wird. Das zurückbleibende Gemenge von Eisenoxyd mit Natriumsulfat wird mit Kohle gemischt und stärker erhitzt, wobei ein Körper der Zus. $Fe_4Na_6S_8$ entstehen soll. Dieser wird durch die gleichzeitig entstehende CO_2 und in Ggw. von Sauerstoff zerlegt nach der Gleichung:

$$Fe_4Na_6S_8 + 2CO_2 + O_2 = 2Na_2CO_3 + Fe_4Na_2S_6.$$

Das Natriumcarbonat wird ausgezogen; der Rückstand $Fe_4Na_2S_6$ soll an der Luft in Eisenvitriol übergehen. (ÖP. 10/12. 91. DINGL. Pol. J. **288**. 187.) BODL.

G. Schön, *Zur Darstellung von Natriumchlorat.* Man stellt $Ca(ClO_3)_2$ dar, wie bei der Bereitung von $KClO_3$, fällt $CaCl_2$ u. $Ca(ClO_3)_2$ durch ein Na-Salz (Na_2SO_4, Na_2CO_3 etc) und erhält auf diese Weise eine Lsg. von NaCl und $NaClO_3$. Diese Lsg. wird eingedampft, bis sie den K. 132° zeigt, d. h. den K. einer gesättigten $NaClO_3$-Lsg. Während des Eindampfens scheidet sich NaCl aus und wird dann mechanisch entfernt. Darauf läſst man die $NaClO_3$-Lsg. erkalten und auskrystallisieren. Die Mutterlauge wird nochmals eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. — Arbeitet man mit Na_2CO_3, so kann man das entstehende $CaCO_3$ zur Regenerierung von MnO_2 benutzen; Na_2SO_4 ist zwar billiger, fällt aber CaO nicht vollständig aus. (J. Pharm. Chim. [5]. **27**. 522.) HEFELMANN.

H. N. Warren, *Verbesserungen in der Darstellung von Borax.* Man erhitzt Chlornatrium mit roher Borsäure in Thonretorten auf Rotglut u. leitet Wasserdampf durch. Die entweichende HCl wird kondensiert, der wasserfreie Borax noch rotglühend in k. W. gegossen, worin er sich allmählich löst, aus der Lsg. läſst man den wasserhaltigen Borax krystallisieren. (Chem. News **67**. 244—45. 26/5.) BODL.

A. und **P. Buisine**, *Fabrikation von Aluminiumsulfat.* Aluminiumsulfat wird aus Kaolin, Bauxit oder Kryolith gewonnen. *Kaolin* wird zuerst mäſsig geglüht, dann mit der berechneten Menge H_2SO_4, D. 1,45, versetzt, durch Einleiten von Wasserdampf erwärmt, eingedampft, die M. wird mit W. aufgenommen und, wenn die Lsg. D. 1,29° hat, filtriert und eingedampft. Das Rohprodukt der Einw. von H_2SO_4 enthält 10—12% Al_2O_3 als Sulfat, SiO_2 und unaufgeschlossenen Kaolin, 1% freie Säure und dient zur Darst. schlechter Sorten Papiermasse, wobei das Unlösliche Füllmaterial giebt. Durch Erhitzen mit Kalk schlieſst man *Kryolith* auf und gewinnt Fluorcalcium, Al_2O_3 und Soda. *Bauxit* wird durch Erhitzen mit Natriumcarbonat oder mit einem Gemenge von Natriumsulfat, Kohle und Kalk aufgeschlossen, die M. wird mit W. aufgenommen, die Lsg. vom unl. Rückstand filtriert und durch CO_2

zersetzt. Die Thonerde wird abfiltriert, ausgewaschen, mit H_2SO_4 in Bleipfannen eingedampft und die Lsg. durch Erkalten zur Krystallisation gebracht. Das Aluminiumsulfat enthält nicht sehr grofse, aber für die Verwendung in Färbereien störende Beimengungen von Eisensulfat und ist meist durch etwas Kieselsäure und Thonerde trübe. Durch Auflösen des Sulfats in W., Einengen bei 35°, fraktioniertes Krystallisieren und Abpressen der Mutterlauge in Filterpressen unter starkem Druck erhält man ein von Eisen fast freies Produkt, die Mutterlauge giebt bei gleicher Behandlung noch ein zweites fast eisenfreies Sulfat, u. die nach der dritten Filtration erhaltene M. wird als unreineres Produkt verkauft. Die reinsten Sorten mit weniger als 0,01% Fe fanden in der Färberei, die unreineren in der Papierfabrikation Verwendung. Die Ggw. einer geringen Menge freier Säure hat namentlich in der Papierfabrikation keinen schädlichen Einfluſs. Der Gehalt des Handelssulfats an Al_2O_3 variiert von 13—15%. Eine geringe, durch Chromsulfat verursachte grünliche Färbung kann durch Zusatz einer Komplementärfarbe, wie Tropaeolin oder Methylorange maskiert werden. (Bull. Soc. Chem. Paris [3.] **9**. 311—18. 20/5.) BODLÄNDER.

C. Häussermann, *Beiträge zur Technologie der Alkalidichromate.* Dieselben werden bekanntlich im allgemeinen auf die Weise gewonnen, daſs man Chromeisenstein mit Kalk oder Soda röstet, das Röstgut auslaugt und das gelöste neutrale Chromat durch Schwefels. in Dichromat überführt, welches dann durch Umkrystallisieren gereinigt wird. — Das Erz wird zuvor in Kugelmühlen, Soda und Kalk in GRUSON'schen Excelsiormühlen fein gemahlen, beides gut gemischt und unter Luftzutritt geglüht. Zusatz von Kalk ist im Groſsen unerläſslich, um das Zusammenschmelzen zu verhindern und der M. die notwendige Porosität zu geben. Gebräuchliche Mengenverhältnisse sind: 4,5 Erz, 7 CaO, 2,25 Na_2CO_3, oder: 6 Erz, 3 Kreide, 3 Na_2CO_3. Das Rösten erfolgt in Flammenöfen entsprechender Konstruktion, z. B. in mit Rekuperativsystem versehenen BICHEROUX-Öfen. Ein Drittel der Tagescharge wird zunächst, durch Einfülltrichter, in dem hintersten Teile des Ofens ausgebreitet, dann später vorgezogen, während der Rest der Charge allmählich nachgegeben wird. Die Temperatur soll hinter der Feuerbrücke etwa Goldschmelzhitze, im hintersten Teile des Ofens etwa Al-Schmelzhitze sein. Es gelingt, das Erz bis auf etwa 1% aufzuschlieſsen. — Interessant ist das KESTNER'sche Barytverf. (**93**. I. 181), doch kann dabei nicht der gesamte Baryt direkt als solcher zurückgewonnen werden, ein Teil desselben ist immer als Bariumchromat vorhanden.

Die Auslaugung des nach gew. Methode erhaltenen Röstgutes geschieht durch Erhitzen mit etwas mehr als der berechneten Menge Sodalsg. in schmiedeeisernen Cylindern auf 120—130°. Meistens erhitzt man mit direktem Dampf, vermittels dessen dann auch der breiige Kesselinhalt in die Filterpresse gedrückt wird. Die Chromatlauge wird nun auf ca. D. 1,5 eingedampft u. dann warm unter Rühren die erforderliche Menge 80%iger Schwefels. hinzugefügt. Der gröſste Teil des Na_2SO_4 krystallisiert beim Erkalten aus. (Schluſs folgt.) (DINGL. Pol. J. **288**. 93—96.) MUHLERT.

C. Häussermann, *Beiträge zur Technologie der Alkalidichromate.* (Schluſs.) Die zentrifugierte Natriumchromatlauge wird über offenem Feuer in gufseisernen Schalen bis zum D. 1,7 eingedampft, wobei noch ausfallendes Sulfat ausgesoggt wird. Die Lösung, welche 1650 g Natriumdichromat in 1 l enthält, wird heifs filtriert und entweder durch Kaltrühren in Form feiner orangeroter Nadeln oder durch ungestörte Krystallisation in groſsen Bassins als groſse Krystalle erhalten von D. 2,6. Es hat die Unannehmlichkeit, an der Luft Wasser anzuziehen, dürfte aber trotzdem wegen seines billigeren Preises das Kaliumsalz allmählich verdrängen. Vom Kalisalz ist es leicht dadurch zu unterscheiden, daſs es sich in A. ein wenig mit gelber Farbe l. Nach NÖLTING und LEHNE macht es für sich Anilinschwarz unvergrünlich, was das Kalisalz nur bei Ggw. von S. thut. Das Salz kommt auch in

Form von Brocken in den Handel, die durch Schmelzen des kryst. Salzes bei etwas über 100° erhalten werden. — Die Ausbeute beträgt etwa nur 90% der Theorie.

Kaliumdichromat wird jetzt ausschliefslich aus dem Na-Salze durch Umsetzen mit KCl gewonnen. Es wird eine Lsg. von 300 g KCl in 1 l zu einer Lsg. von 1500 g $Na_2Cr_2O_7$, $2H_2O$ in 1 l heifs zufliefsen lassen, das ausgeschiedene Bichromat zentrifugiert umkrystallisiert.

Aufarbeitung von gefälltem Chromoxyd. Die letzten Endlaugen der Chromate werden häufig in der Art verarbeitet, dafs man aus ihnen durch ein alkalisches Reduktionsmittel, wie Natriumsulfhydrat, Chromhydroxyd fällt u. die durch Filtrieren erhaltene Paste mit Kalkbrei ($Cr_2O_3 : CaO = 1 : 1{,}5$) mengt, in Kuchenform bringt, trocknet, gelinde glüht, bis die M. gleichmäfsig gelb erscheint und ca. 36% CrO_3 enthält u. dann mit Soda-Lsg. auslaugt. Ebenso werden auch die bei der Anthrachinon-Darst. abfallenden, mit Magnesit gefällten Laugen verarbeitet. Zum Brennen werden häufig rotierende Öfen verwendet.

Die *elektrolytische Gewinnung von Natriumchromat* bedeutet einen erheblichen Fortschritt. Dieselbe verläuft in zwei Phasen: 1. Überführung von Natriumchromit (Lsg. von Chromhydroxyd in überschüssiger, konz. Natronlauge) in Natriumchromat. 2. Überführung des neutralen Chromats in Dichromat. Dieselben verlaufen in folgender Weise:

$$\underbrace{3Na + 3H}_{\text{Kathode}} \xleftrightarrow{Na_2Cr_2O_4 + 5NaOH} \underbrace{2Na_2CrO_4 + H_2O}_{\text{Anode}}$$

$$\underbrace{2Na}_{\text{Kathode}} \xleftrightarrow{2Na_2CrO_4} \underbrace{Na_2Cr_2O_7 + O}_{\text{Anode.}}$$

Dies Verf. ermöglicht die Wiedergewinnung des Natriums in wertvollerer Form, es entstehen keine Abfallprodd. u. keine Verluste von Chrom. Dasselbe ist zum Patent angemeldet. (DINGL. Pol. J. **288**. 111—13. u. 161—26. Mai. Stuttgart.) MUHLERT.

H. Schöffer, *Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Chromoxyd auf trocknem Wege.* Zu 250 g fein gepulvertem $Na_2Cr_2O_7$ fügt man nach und nach 50 g Glycerin. Die Lsg. erfolgt schon in der Kälte, weit schneller jedoch bei Wasserbadwärme. Nach vollständiger Lsg. des $Na_2Cr_2O_7$ erhält man einen schwach rotbraunen Sirup, den man anzündet. Die M. verbrennt augenblicklich unter lebhafter Gasentwicklung und hinterläfst Cr_2O_3 als sehr voluminöse, fein verteilte M. von graugrüner Farbe. Das Cr_2O_3 wird zuerst mit k., zuletzt mit h. W. gewaschen, worauf es eine graue Farbe annimmt. Nach darauffolgendem Glühen im Ni- oder Pt-Tiegel erhält man Cr_2O_3 als eine schön grüne, schwach olivfarbene, sehr beständige, fein verteilte M., die sich zur Porzellanmalerei, zum Drucken auf Gewebe, zur Ölmalerei, kurzum zu allen Zwecken verwenden läfst, für welche man bisher Cr_2O_3 in Paste benutzte. (J. Pharm. Chim. [5.] **27**. 522—23.) HEFELMANN.

Wm. H. Greene und **Wm. H. Wahl**, *Eine neue Methode zur Reduktion von Metalloxyden.* Zur *Reduktion von Manganoxyden* haben die Vff. (**93**. I. 867) Aluminium vorgeschlagen. Die thermochemischen Daten der Siliciumverbb. machten es wahrscheinlich, dafs auch *Silicium* Manganoxyde reduzieren würde. Wegen des Preises war aber die Anwendung reinen Siliciums ausgeschlossen, und die Vff. machten deshalb Verss. mit *Ferrosilicium*, welches mit 20% Silicium und nur 1% Kohlenstoff technisch leicht zu erhalten ist. Durch Schmelzen von solchem Ferri-

silicium mit Manganoxyden und Kalk oder Magnesia wird ein *kohlearmes Ferromangan* erhalten, indem das Silicium durch den Sauerstoff der Manganoxyde oxydiert und durch die Basen in die Schlacke übergeführt wird. 100 Pfund Ferrosilicium, das 10% Si und 1% C enthält, geben mit 70 Pfund Manganoxydul und 50 Pfund Kalk 128 Pfund einer Legierung, die 70% Eisen, 29% Mangan u. 0,7% Kohlenstoff enthält. Da der Maximalgehalt eines Manganstahles an Kohlenstoff etwa 0,5% ist, so erhält man durch Vermischung von 100 Pfund der Legierung mit 40 Pfund entkohlten Eisens 140 Pfund *Manganstahl* mit 78,8% Eisen, 20,7% Mangan, 0,5% Kohle und Spuren von Silicium, während man aus dem gewöhnlichen Ferromangan mit 20% Mangan und 5,5% Kohlenstoff, wenn man die Grenze von 0,5% Kohlenstoff nicht überschreiten will, einen Manganstahl mit nur 7,27% Mangan erhält. — In ähnlicher Weise konnten aus Ferrosilicium und Metalloxyden Legierungen von Eisen mit 50% *Nickel* oder 20% *Chrom* oder 50% *Wolfram* erhalten werden, und diese Legierungen sind arm an Kohlenstoff. Die Verss. sind bisher nur im Laboratoriumsmafsstabe ausgeführt worden. (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. 21/3. Sep. v. Vff.) Bodl.

Roberts-Austen, *Der Einfluſs von Arsen und Wismut auf Kupfer.* Der Einfluſs geringer Mengen fremder Elemente auf Cu, wie auch auf andere Metalle, hängt nach Ansicht Vfs. sehr wesentlich von ihren Atomvolum ab. Vf. untersuchte deshalb die thermischen Veränderungen, welche beim Erhitzen und Abkühlen des Kupfers eintreten. Es ergab sich nicht mit Gewifsheit, dafs Cu, wie es Osmond für Fe nachgewiesen hat, in zwei allotropen Modifikationen eintrat, immerhin ist mit zwei Modifikationen zu rechnen, da elektrolytisches Cu D. 8,2, gewöhnliches Cu D. 8,9 besitzt. Für die Möglichkeit einer Verschiedenheit im Zustande des Cu sprechen auch die enormen Veränderungen der absoluten Festigkeit des Cu, wenn man es mechanischen Bearbeitungen unterwirft. — Zu den Verss. Vfs. diente elektrolytischss Kupfer mit 99,99% Cu, das nur eine Spur Bi enthielt und ähnlich dem Hampe'schen Verf. frei von O hergestellt wurde. Die Versuchstemperaturen wurden, da es sich um die Prüfung des Cu für Feuerbüchsen, Röhren etc. handelte, höher gewählt. Das elektrische Leitungsvermögen des reinen Cu war 102, für das beste zu elektrischen Zwecken verwendete Kupfer 100—101. Bei den Verss. ergab sich, dafs reines, nur As enthaltendes Cu in der Festigkeit nicht beeinflufst wird, selbst wenn der As-Gehalt 0,5% erreicht. Nach Hampe dagegen wird die Festigkeit durch geringe Mengen As erhöht. Bi erniedrigt die Festigkeit ganz erheblich. Bi-Cu-Legierungen besitzen neben dem wahren E. der Legierung noch einen zweiten, der sehr nahe demjenigen des Bi liegt. Dieser zweite E. ist noch bemerkbar bei einem Bi-Gehalt von 1%. Bei kleinen Mengen Bi im Kupfer bleibt ein Teil des Bi nach dem Festwerden der M. der Legierung noch flüssig und begünstigt die Bildung einer stark krystallinischen Struktur. Bei Bi-reicheren Legierungen wird dieses Bi teilweise ausgepreſst u. bildet kleine Körner an der Oberfläche. — Es ist nach Ansicht Vfs., abgesehen für elektrische Zwecke, unnötig, besondere Reinheit des Cu für Handelszwecke anzustreben, da das reine Cu zu weich und zu dehnbar zu sein scheint. Eine 20 Jahre im Gebrauch befindliche Feuerbüchse, die ca. 500 000 Meilen durchlaufen hatte, bestand aus: 98,7000 Cu, 0,0346 Ag, 0,0001 Au, 0,4085 Pb, 0,3726 As, 0,0346 Sb, 0,0360 Bi, 0,0069 Fe, 0,3039 Ni, 0,0181 O, 0,0064 S, Co und P fehlten. (Chem.-Ztg. **17**. 611—12.)
Hefelmann.

Georges Charpy, *Einfluſs der Glühtemperatur auf die mechanischen Eigenschaften und die Struktur des Messings.* Die mechanischen Eigenschaften des gehämmerten Messings werden bekanntlich durch das Glühen stark geändert, und Vf. hat daher untersucht, in welcher Weise diese Änderung von der Temperatur abhängt, und ob man diese Erscheinung einer Strukturänderung der Legierung zuschreiben könne. Das benutzte Messing enthielt 67% Cu und 33% Zn. Die folgende Tabelle

giebt einige Resultate dieser Unters., und zwar giebt die erste Querreihe die Temperaturen, bei denen das Messing geglüht war (wo die Temperaturangabe fehlt, war das Messing nicht geglüht), die zweite Querreihe giebt die Bruchbelastung und die dritte die Ausdehnung:

—	540°	585°	620°	700°	730°	860°	930°
62	32	31,7	30,0	29,3	30	27,6	26,5
3,8	55	57,3	60,8	64,8	62	59	56,5.

Die Bruchbelastung nimmt konstant ab, wenn die Temperatur steigt, während die Ausdehnung anfangs wächst, ein Maximum bei etwa 700° erreicht und dann wieder abnimmt. Aus mikroskopischen Beobachtungen auf geätzten Messingoberflächen schliefst Vf., dafs das Messing aus zwei Legierungen besteht, durch deren Umlagerung bei verschiedenen Temperaturen die besprochenen Änderungen in den mechanischen Eigenschaften zu stande kommen. (C. r. **116**. 1131—33. [15/5.].)
SACHSSE.

Alfred Jörgensen und **Just. Chr. Holm**, *Antwort auf Effront's Bemerkungen rücksichtlich unserer Untersuchungen über die Einwirkung der Flufssäure auf die verschiedenen in der Gärungsindustrie auftretenden Mikroorganismen.* Vf. weist auf einige Mifsverständnisse EFFRONT's in dessen Kritik (**93**. I. 678) seiner Verss. (l. c.) hin, glaubt im übrigen aber, dafs das Prinzip EFFRONT's, eine willkürlich zusammengesetzte Hefe durch Behandlung mit chem. Mitteln verbessern zu wollen, ein verkehrtes, und HANSEN's Prinzip der Reinkultur einer guten Hefeart das richtige sei. (Z. Spirit.-Inst. **16**. 150. Mai. Kopenhagen.) MUHLERT.

Eisengehalt *der Weine.* In Deutschland soll man nach dieser Mitteilung einen grofsen Wert auf einen hohen Gehalt der Weine an Eisen legen. Deshalb liefs die Italienisch-Deutsche Gesellschaft, welche die Verbreitung italienischer Weine in Deutschland bezweckt, eine Reihe von Eisenbestimmungen ausführen. Es enthielten Weine von: Barbara 6 mg Fe_2O_3 im l, Bassanello 11 mg Fe_2O_3 im l, Lacrima Christi 12 mg Fe_2O_3 im l, Chianti 14 mg Fe_2O_3 im l, Capri (rot) 16 mg Fe_2O_3 im l, Falerner (Neapel) 18 mg Fe_2O_3 im l, Tischwein (Marke III) 19 mg Fe_2O_3 im l, Oberitaliener 19 mg Fe_2O_3 im l, Amarena 19 mg Fe_2O_3 im l, Campidano 24 mg Fe_2O_3 im l, Apulien 26 mg Fe_2O_3 im l, Cagliari 28 mg Fe_2O_3 im l, Tischwein (Marke Italien) 30 mg Fe_2O_3 im l, Chateau rom. rot I 40 mg Fe_2O_3 im l, Chateau rom. rot II 50 mg Fe_2O_3 im l.

Das Eisen ist in einem assimilierbaren Zustande vorhanden; besonders empfehlenswert sind die römischen Tischweine. Diese Unterss. bestätigen die allgemeine Ansicht, dafs Weine aus vulkanischer Gegend reich an assimilierbaren Eisenverbb. sind. (Rev. vinicole; J. Pharm. Chim. [5.] **27**. 484. 1/5.) PROSKAUER.

W. Seifert, *Über schweflige Säure, zusammengesetzte Äther (Ester) und Glycerin im Weine.* (Schlufs von **93**. I. 1097.) II. Betreffs der zus. Äther im Weine hatte C. SCHMITT behauptet, dafs Geruch und Geschmack des Weines wesentlich beeinflufst werde durch den Gehalt an ester- und aldehydartigen Körpern, ferner dafs die besten und feinsten Weine die höchsten Esterzahlen aufweisen, und dafs endlich der Gehalt an flüchtigen Estern mit dem Alter des Weines abnehme. Vf. konnte weder bezüglich der Qualität, noch bezüglich des Geschmackes und Geruches, noch bezüglich der verwendeten Hefeart irgend eine gewisse Beziehung zu den gefundenen Zahlen für flüchtige Ester konstatieren; im Gegenteil ergab der mit der geringwertigsten Hefe vergorene Wein viel höhere Zahlen für flüchtige Ester, als SCHMITT bei den feinsten Kabinetsweinen gefunden hatte. Auch E. MACH konnte eine sichere Beziehung zwischen den gefundenen Esterzahlen mit der Güte des Weines nicht entdecken. Es

scheint vielmehr, daſs nicht so sehr die Menge, sondern vielmehr die Natur der Ester Geruch und Geschmack beeinflussen.

III. SCHMITT hatte für Glycerin in den Kabinettsweinen auffallend hohe Werte ermittelt und daraus geschlossen, daſs erstens die Glycerinzahlen der konventionellen Methode nur einen relativen Wert hätten, und daſs zweitens ein hoher Glyceringehalt wesentlich die Güte und den Wohlgeschmack der Kabinettsweine bedingte. Der ersten Behauptung SCHMITT's will Vf. nicht widersprechen und weist darauf hin, daſs eine schablonenhafte Beurteilung der Weine nach den Normen für den Glyceringehalt zu groſsen Irrtümern führen kann. Grenzzahlen sind nur ein Notbehelf, der indes für Weine unter normalen Verhältnissen immerhin von groſsem Werte ist. Für die Beurteilung von einzelnen Weinsorten bestimmter Lagen und Jahrgänge ist vor allen Dingen die Weinstatistik heranzuziehen. SCHMITT hat nach Ansicht Vfs., von abnormem Untersuchungsmaterial ausgehend, unberechtigte Schlüsse für normale Verhältnisse abgeleitet, die der Weinbeurteilung unmöglich allgemein zu Grunde gelegt werden können. Bei Naturweinen, mit rein gezüchteten Hefen vergoren, geht das Verhältnis von Glycerin zu A., das normaler Weise nicht unter 7 : 100 sinkt, bis auf 6 : 100 herab; daſs bei Naturweinen Glycerin-A.-Verhältnis von über 14 : 100 beobachtet wurde, ist Vf. nicht bekannt, obwohl bereits Analysen von sehr alten Naturweinen vorliegen. Auch bei der Analyse reiner alter Czernoseker Naturweine aus den Jahren 1834, 1846, 1862, 1865 und 1868 erhielt Vf. nur normale Zahlen für Glycerin, nämlich auf 100 Teile A. folgende: 10,9; 9,9; 9,0; 10,6; 10,9. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 7. 147—50. Klosterneuburg, k. k. Chem.-Physiol. Vers.-Stat.) HEFELM.

Künstliche Färbung *der Weine.* Vielfach verwendet man dazu *Holunderbeeren*, die, mit Ingwer oder Gewürznelken vergoren, eine Fl. liefern, aus der man durch Dest. einen in Frankreich häufig genossenen Schnaps gewinnt. Holunderbeeren verleihen den Weinen eine tief dunkelrote Farbe und einen Muskatgeschmack. Man setzt sie dem Traubensaft vor der Vergärung zu und läſst sie mit dem Traubensaft vergären. In einigen Weinländern pflanzt man Holunder zwischen die Weinreben u. erntet sie gleichzeitig mit den Trauben. Das Färben mit Holunderbeeren ist unschädlich. — *Attichbeeren* werden ebenfalls zur künstlichen Färbung der Weine benutzt. Man läſst sie entweder mit den Trauben vergären oder fügt die wss. Lsg. des Farbstoffes unter Zusatz von Alaun zum Weine, wodurch der Farbstoff haltbar gemacht wird, da er sich sonst schnell zersetzen würde. Attichbeeren werden auch in der Färberei angewendet. — *Troëne*, eine zur Familie der Oleaceen gehörige Pflanze, hat schwarze Beeren, welche neben Glykose, Wachs etc. einen schönen karmoisinroten Farbstoff enthalten, das Ligulin. Da sich Ligulin wenig hält, wird es nur sehr selten verwendet. — *Heidelbeeren* geben dem Wein beim Vergären eine weinähnliche violettrote Farbe und werden viel verwendet, obwohl sie dem Wein einen eigenartig fremden Geschmack erteilen. — *Phytolaccabeeren* erteilen dem Wein eine karminrote Farbe, lassen sich nicht mit dem Traubensafte vergären und sind gesundheitsschädlich. — *Maulbeeren* färben den Wein dunkelrot. Daraus hergestellte Getränke werden oft mit Weinen vermischt, ohne diesen einen schädlichen Charakter zu verleihen. — *Maqui* liefert ein unschädliches, weinrotes Dekokt, das nicht unangenehm schmeckt. — *Mohnblumen* liefern einen in Weinen ll. Farbstoff, der sich vollständig hält; erst nach längerer Zeit schlägt die Farbe in Braun um. Dieser unschädliche Farbstoff wird sehr häufig zum Färben des Weines verwendet. — *Schwarze Malvenblüten* ergeben, mit alaunhaltigem W. extrahiert, eine schöne, violette Farbe, welche kaum noch verwendet wird, da sie sehr wenig stabil ist. — *Rübenwurzelfarbstoff* ist wenig stabil, auch wenn der Rübenwurzelsaft direkt mit dem Traubensaft vergoren wird; außerdem führt er dem Weine schädliche Stoffe zu. — *Ochsenzunge* liefert einen Farbstoff, der nur selten angewendet wird, da er sich in alkoholhaltigem W. wenig l. — *Orseille*

giebt einen sehr schönen und lebhaften Farbstoff, der nicht selten angewandt wird, aber wenig haltbar ist. — *Lackmus* wird selten verwendet. — *Indigo* wird in Gestalt von Indigkarmin oder saurem Sulfat bisweilen dem Wein zugesetzt, um ihm eine geschätzte blaustichige Farbe zu verleihen, setzt sich aber bald zu Boden und ist schädlich wegen der Vermehrung des SO_3-Gehaltes. (Revue vinicol.; Rev. intern. falsific. **6**. 159—62.) HEFELMANN.

J. Nessler, *Die Beurteilung der Weine auf Grund der chemischen Untersuchung.* Vf. weist darauf hin, daſs Weine, die den neuen gesetzlichen Normen entsprechen, doch darum nicht immer normale Weine zu sein brauchen. Ein Wein, der 6% A. zu einer Zeit, wo andere Weine längst völlig vergoren sind, noch 0,5% Zucker enthält, ist nicht normal, ebenso wenig ein gewöhnlicher Weiſswein, der 0,1% flüchtige SS. enthält, da die gewöhnlichen Weiſsweine nicht über 0,07% enthalten. Vf. wünscht auſserdem, daſs sonstige Abnormitäten, wie z. B. Farbe, in dem chem. Gutachten mit erwähnt werden sollen. Häufig kann es bei dem heutigen Streben der Weinproduzenten, aus wenig Most möglichst viel Wein zu produzieren, auch vorkommen, daſs der Säuregehalt so gering wird, daſs die Weine fade und schlecht werden. Auch kann durch nachträgliche Veränderung solcher Weine beim Lagern der Fall eintreten, daſs, trotzdem er nach einer ersten Analyse nicht beanstandet wurde, er später den gesetzlichen Normen nicht mehr genügt. (Chem.-Ztg. **17**. 577.) MUHLERT.

Lawrence Briant und **C. S. Meacham**, *Hopfen.* Vff. wollen eine Übersicht über unsere jetzigen Kenntnisse in dieser Beziehung geben u. besprechen demgemäſs die chemische Zus. des Hopfens auf Grund vorhandener Unterss., die Gesichtspunkte, die man beim Probeziehen von käuflichem Hopfen im Auge zu behalten hat, die Unterschiede bei Hopfen von verschiedenen Jahrgängen u. die Vorgänge beim Kochen des Hopfens. (Transact. Inst. Brewing London **6**. 149—62. April.) SACHSSE.

J. Brand, *Zum Borsäuregehalt des Bieres.* Im Jahre 1888 wurde von Zollchemikern in Montevideo Münchner Bier wegen H_3BO_3-Gehaltes beanstandet, weil diesen unbekannt war, daſs H_3BO_3 ein steter Begleiter des Bieres und ein wesentlicher Bestandteil des Hopfens ist. Die Mengen der H_3BO_3 sind jedoch so geringe, daſs ein absichtlicher Zusatz von H_3BO_3 dem Analytiker nicht verborgen bleiben kann. Zum Nachweis der H_3BO_3 empfiehlt Vf. die Behandlung der Asche nach dem Verf. von GOOCH. Selbst ein Zusatz von 5 mg auf 100 ccm Bier, der kaum noch antiseptisch wirkt, giebt nach diesem Verf. noch eine sehr intensive Rotfärbung des Curcumapapiers, während der natürliche H_3BO_3-Gehalt des Bieres nur schwache Rotfärbung verursacht, die jedoch durch Betupfung mit Alkali in eine deutlich erkennbare Blaugrünfärbung übergeht. (Z. ges. Brauw. **16**. 197. München. Wiss. Stat. f. Brauerei.) HEFELMANN.

Ed. Ehrmann, *Fortschritte in der Industrie der Farbstoffe im Jahre 1892.* 1. *Derivate des Triphenyl- und Diphenylmethans.* Die für die Darst. metasubstituierter Derivate erforderlichen Ketone gewinnt man neuerdings folgendermaſsen. Es wird z. B. m-Methoxylbenzanilid durch $POCl_3$ in:

$$C_6H_4(OCH_3)\underset{\underset{Cl_2}{\|}}{C}NHC_6H_5, \text{ resp. } C_6H_4(OCH_3)\underset{\underset{Cl}{|}}{C} = NC_6H_5,$$

dieses durch Dimethylanilin in $\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}>C=NC_6H_5$ übergeführt. Durch Einw. von W. wird in diesem Phenylimid durch O ersetzt. Durch Kondensation von m-Amidomalachitgrün mit Chlordinitrobenzol (1, 2, 4) erhält man unter HCl-Abspaltung einen Farbstoff, dessen Leukobase die Konstitution $CH\begin{matrix}<C_6H_4N(CH_3)_2\\<C_6H_4NH.C_6H_3(NO_2)_2\\<C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$ hat.

Derselbe ist ein sehr gelbes Grün, welches merkwürdigerweise Wolle in saurem Bade färbt. — p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin kondensiert, giebt ein p-Chlor-m-nitromalachitgrün. Man substituiert Cl durch SO_3H vermittels Alkalisulfit, reduziert und führt das NH_2 durch Diazotieren etc. in OH über. Durch Oxydation entsteht ein Sulfon $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 = C.C_6H_3<\overset{SO_2}{O}$, welches ein sehr schönes Blau ist. Durch Kondensation von MICHLER'schem Keton mit Benzoës., α-Oxynaphtoës. und Salicyls. werden beizenziehende grüne violette und blaue Farbstoffe erhalten. Das dem Keton entsprechende Hydrol wird durch Bisulfit in $[C_6H_4N(CH_3)_2]CH—SO_3Na$ verwandelt, welches, im NH_3-Strom erhitzt, in Auramin übergeht. Vf. bespricht dann die Sulfonierung von Nitrosokörpern, Chinonimiden und Chinonchlorimiden vermittels Bisulfit. Ein trisulfoniertes Rosanilinblau wird erhalten durch Kondensation von Formaldehyd mit Diphenylaminsulfos., Oxydation zu Hydrol und Kondensation mit einem dritten Molekül der Sulfos. Durch Kondensation von Auraminen oder entsprechenden Thioketonen mit Pyrogallol werden neue beizenziehende Farbstoffe erhalten. Es folgt ein Resumé der bekannten NÖLTING'schen Arbeiten (**91.** I. 793). Durch Behandlung der Rhodamine mit halogenen Alkylen wurden die Anisoline, durch Ätherifikation die neueren gelbstichigeren Marken erhalten. Neue Auramine stellte man dar nach dem FEER'schen Verf. Durch Einw. von S_2O_3 auf MICHLER'sches Keton entsteht ein fluoreszierender, S-haltiger Farbstoff.

2. *Thionine, Safranine, Oxazine, Azine.* Vermittels der BERNTHSEN'schen Rk. wurden Methylenblau der Naphtalinreihe erhalten. Die Oxazine werden durch Einw. von Basen leicht in amidierte Derivate übergeführt, wodurch eine Nuancierung derselben ermöglicht wird. MÖHLAU erhielt ein interessantes Oxazin durch Oxydation von Dimethylmetaoxyparaphenylendiamin.

3. *Anthracenderivate.* Durch Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit 40%iger, rauchender Schwefelsäure wird das Anthracenblau erhalten, ein Hexaoxyanthrachinon. Dasselbe giebt schöne hellblaue Nuancen. Ferner gewann ein zweites Nitroalizarin und ein daraus gewonnenes isomeres Alizarinchinolin, welches grün ist, Bedeutung.

4. *Akridinderivate.* Vf. bespricht die bekannten neuen Akridinfarbstoffe, welche mittels Formaldehyd und Metadiaminen erhalten werden.

5. *Induline.* Hier ist neu die Darst. des Naphtylblau aus Nitroso-β-naphtylamin und α-Naphtylaminchlorhydrat, die Darst. von o-Tolylrosindulinen und Azindonblau. Ferner gelang die Überführung von Eurhodinen in Induline durch Erhitzen mit Anilin und HCl, Anilin und nachfolgendes Methylieren. (Mon. scient. [4.] **7.** I. 337—57.) MUHLERT.

A. und **P. Buisine**, *Fabrikation der Farbholzextrakte.* Vff. geben einen Auszug aus einer vor einigen Jahren erschienenen Schrift von MASAT über diesen Gegenstand. Es werden die verschiedenen Farbhölzer nach ihrer Herkunft, Abstammung und Verwendbarkeit besprochen, woran sich die Beschreibung der zur Herstellung der Extrakte ausgeführten Operationen schliefst. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9.** 265—77. 5/5.) SACHSSE.

A. Ganswindt, *Die Anilintinten vom textilchemischen Standpunkte.* Für Tinten aus künstlichen organ. Farbstoffen kommen folgende Anforderungen in Betracht: 1. Der Farbstoff mufs für sich in W. l. sein, — 2. die nötige chem. Affinität zur Papierfaser haben, so dafs die Cellulose bei gewöhnlicher Temperatur von demselben gefärbt wird, — 3. genügende Deckkraft besitzen. — 4. Die Schriftzüge dürfen nach dem Eintrocknen keinen Bronze- oder Metallglanz haben, sondern die Farbe zeigen, wie die Tinte selbst. — 5. Der Farbstoff soll lichtecht sein. — 6. Die Verwendung von Brunnen- oder Flufswasser ist zu vermeiden. — 7. Ein Zusatz von Verdickungsmitteln (Gummi arab., Zucker, Glycerin u. dgl.) hat keinen Zweck.

Bei der Bereitung von Anilintinten werden diese Vorschriften nur zum Teil, meist gar nicht befolgt. Eine *schwarze Tinte*, die sofort schwarz aus der Feder fließt, giebt es noch nicht. Man verzichtet lieber auf Kohlschwarz und wählt Mischungen, z. B. Viktoriagrün, Krystallviolett als Hauptbestandteil u. Bismarckbraun als Nebenbestandteil. Auch empfiehlt sich das Indophenin B, das Echtschwarz der Firma LEONHARD & Co. in Mülheim und das Azingrün, welches letztere aber Essigsäure zur Lsg. bedarf. — Von direkt färbenden Farbstoffen, die in einer kombinierten Glaubersalz- und Sodalsg. aufzulösen sind, dürfte sich das CASSELLA'sche Diaminschwarz und das BAYER'sche Benzoschwarz für die Tintenfabrikation eignen. — Für *rote Tinten* sind das Rubramin (Farbwerk Griesheim), Pyronin (LEONHARDT & Co.), Erythrosin (Höchster Farbwerke) geeignet; die vielen anderen direkten roten Farbstoffe zeigen durchweg zu geringe Lichtechtheit, auch das Eosin ist zu verlassen. — *Blaue Tinten* können aus Methylenblau und Neumethylenblau bereitet werden; für dunkelblaue Tinten stehen die Indulinmarken, Neublau, p- und m-Phenylendiaminblau, das OEHLER'sche Toluylenblau, das GRIESHEIM'sche Indamin zur Verfügung. — Für *grüne Tinten* ist das Malachitgrün der Ausgangspunkt, das, mit Auraminlsg. versetzt, ein lebhaftes Grün giebt. — *Orange* u. *gelbe Tinten* sind wenig angewendet; für Orange nimmt man Acridinorange (LEONHARDT & Co.), für Safranintinte eine konzentrierte Auraminlösung; für Gelb ist das Diamingoldgelb von CASSELLA geeignet. — Die aus wirklichem *Alizarin bereiteten Tinten* zeichnen sich durch ihre Echtheit aus. Alizarin in Teigform wird mit dem gleichen Gewicht Natronlauge vermengt. Den zarten Schlamm bringt man auf ein glattes Filter, läßt ablaufen u. perkoliert dann mit einer Mischung aus gleichen Teilen Natronlauge und NH_3. Die Tinte giebt eine tiefgranatrote, glanzlose und durch anhaltende Sonnenbelichtung nicht verblassende Schrift. Alizarintinten dürften sich zum Wäschezeichnen besser eignen, als Silbertinten. (Pharm. Centr.-H. **34**. 245—50. 4/5.) PROSKAUER.

R. Ed. Liesegang, *Ein Druckverfahren mit Chromaten.* Wenn man mit doppeltchromsaurem Ammon präpariertes Papier unter einem Negativ belichtet, so erhält man ein dunkelbraunes Positiv auf hellem Grund, indem sich an den belichteten Stellen Chromsuperoxyd ausscheidet. Durch Auswaschen und Fixierung von Farbstoffen kann das Positiv verstärkt werden. Setzt man die Belichtung länger fort, etwa eine Stunde in der Sonne, so wird dagegen das Chromsuperoxyd reduziert und verliert die Eigenschaft, oxydierend zu wirken, resp. mit Chromogenen Farbstoffe zu bilden. Behandelt man das ungewaschene Papier mit Pyrogallol, so erhält man ein braunes Negativ auf fast weißem Grunde. Besser noch wirkt HCl-p-Amidophenol. Die gleiche Eigenschaft beobachteten bekanntlich GEBRÜDER LUMIÈRE bei Mangan-, Kobalt- u. Cerverbindungen, nur tritt die Reduktion bei diesen viel rascher ein. (Phot. Arch. **34**. 129—30.) MUHLERT.

R. Ed. Liesegang, *Zur Geschichte der lichtempfindlichen Manganverbindungen.* Vf. weist an einer Reihe Beispiele nach, daß die Lichtempfindlichkeit von Manganoxyd und Übermangansäuresalzen schon seit sehr langer Zeit bekannt ist. Trotzdem wurden die Mangansalze erst in neuerer Zeit durch die GEBR. LUMIÈRE (Phot. Arch. **92**. 177.) in der Photographie praktisch verwertet. (Phot. Arch. **34**. 133—36.) MUHLERT.

R. Ed. Liesegang, *Prolegomena zu den Positivverfahren mit Chromaten.* Chromate wirken bekanntlich verschieden auf ungeleimtes und auf geleimtes Papier oder Gelatine. Läßt man z. B. dieselbe Lsg. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ auf Fließpapier, auf gut geleimtes photographisches Papier und auf Gelatine auftrocknen, so färbt sich das hellgelbe Fließpapier rascher, als AgCl-Papier intensiv braunrot an den belichteten Stellen; bei dem geleimten Papier ist diese Farbenreaktion weit schwächer, u. bei der Gelatine fehlt sie fast vollständig. Die große Lichtempfindlichkeit unge-

leimter oder schwach geleimter Papiere ist weniger wichtig, als die Intensität der Farbenveränderungen, die namentlich bei dem Lichtpausverfahren ohne Ag-Salze in Betracht kommt. Mit Cr-Verbb. hat man bis jetzt noch nicht Bilder erzielen können, die sich mit derselben Intensität auskopieren lassen, wie die Silberbilder. — Vf. hat nun zunächst ermitteln wollen, wann die direkte Farbreaktion bei Chromaten am stärksten ist, ohne auf die verschiedenen Behandlungsverfahren des durch Auswaschen von unzersetztem Chromat befreiten Lichtdruckes einzugehen. Die Resultate waren folgende: Zusätze von Ätzalkalien, Alkalicarbonaten und schwach alkal. Salzen, wie Na-Acetat und Na_2HPO_4, wirken stark hemmend auf die Zers. der Dichromate. Ähnlich ungünstig wirken auch Säuren, Rhodanammon, Na-Wolframiat, Na-Oxalat u. $KClO_3$. Alaun verändert zwar die Empfindlichkeit nicht, hindert aber das leichte Auswaschen. $SnCl_2$ und Na_2SO_3 reduzieren Dichromat schon im Dunkeln zu Cr-Chromat; $NaHSO_3$ wirkt wie eine schwache Säure. NH_4-Vanadinat und $Na_2B_4O_7$ sind ohne Einw. — Cr_2Cl_6 entfärbt sich am Licht und giebt also negative Abdrücke. Das graue $Cr(OH)_3$, das nach CHRISTENSEN bei der Belichtung des Roseochromchlorids, $Cr_2(NH_3)_{10}Cl_6 + H_2O$, oder des Xanthochromchromchlorids, $Cr_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2Cl_4$, oder nach JÖRGENSEN bei der Belichtung des Purpureochromchlorids, $Cr_2(NH_3)_{10}Cl_6$, entsteht, hat keine charakteristische Färbung. — NaCl stört die Empfindlichkeit des $(NH_4)_2Cr_2O_7$ nicht; NaF verzögert etwas. — Cr_2SO_4 wird erst nach mehrstündiger Belichtung merklich zu $Cr_2(SO_4)_3$ oxydiert. $PbCrO_4$ ist lichtecht. $CuCr_2O_7$, sowie eine Mischung von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und $FeCl_3$ oder $AgNO_3$ sind zu verwerfen, da die unbelichteten Präparate braun gefärbt sind; auch eine Mischung von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ und $AuCl_3$ wird schon im Dunkeln partiell reduziert. — Zusätze zum $(NH_4)_2Cr_2O_7$ erwiesen sich also im allgemeinen als entbehrlich. Schwache Erhöhung der Empfindlichkeit nahm Vf. nur dann wahr, wenn das chromierte Papier nach dem Trocknen mit einem Öl oder alkoh. Harzlsg. überstrichen wurde. (Phot. Arch. **34**. 161—64. Düsseldorf.) HEFELMANN.

Aug. und **Louis Lumière**, *Mitteilung über die Photographie in den natürlichen Farben.* Vff. nehmen zunächst die Priorität des von VALENTA angegebenen Verf. für sich in Anspruch, das darin besteht, zur Darst. der Emulsion zwei Gelatinelsgg. zu mischen, von denen die eine ein l. Br-Salz, die andere Ag-Salz enthält. Ein ganz ähnliches, auf empirischem Wege aufgestelltes Verf. haben Vff. bereits am 23. März 1892 der Soc. des sciences industrielles in Lyon mitgeteilt. — Zur Darstellung einer empfindlichen Emulsion setzt man folgende Lsgg. an: a. W. 400 ccm, Gelatine 20 g; b. W. 25 ccm, KBr 2,3 g; c. W. 25 ccm, $AgNO_3$ 3 g. Man setzt C die Hälfte von A zu, dann die andere Hälfte derselben zu B. Hierauf gießt man C in B u. setzt einen Farbensensibilisator zu, z. B. Cyanin, Methylviolett, Erythrosin etc. Die filtrierte Emulsion benutzt man zum Gießen der Platten, taucht die Platten kurze Zeit in A. und wäscht mit fließendem W. aus. Ein Wachsen des AgBr-Kornes wird auf diese Weise vermieden. — Die getrockneten Platten badet man vor dem Belichten zwei Minuten in einer Lsg. von: 200 ccm W., 1 g $AgNO_3$, 1 g Essigsäure, trocknet die Platten wieder und belichtet sie dann nach LIPPMANN's Vorschrift. — Vff. benutzen folgenden Entwickler: a. 200 g W., 1 g Pyrogallol; b. 100 g W., 10 g KBr; c. NH_3-Fl. (D^{18}. 0,960). Zum Entwickeln mischt man: a. 10 ccm; b. 15 ccm; c. 5 ccm und setzt 70 ccm W. zu. Nach dem Entwickeln wird die Platte gewaschen, durch 10—15 Sekunden langes Baden in 5%ig. KCy-Lsg. fixiert und getrocknet. — Um während der Aufnahme die ultravioletten Strahlen abzuhalten und die violetten und blauen Strahlen zu schwächen, stellt man hinter das Objektiv in der Camera eine planparallele Glaswände besitzende Cüvette mit einer Lsg. von Viktoriagelb oder Primulin. (Phot. Arch. **34**. 164—66.) HEFELMANN.

Max Gröger, *Über eine Cannelkohle aus dem Ostrau-Karwiner Becken.* In

den gräflich LARISCH-MÖNNICH'schen Karwiner Steinkohlengruben findet sich ein 1,8 m mächtiges Flötz, das eine Kohle vom Charakter der englischen Cannelkohle führt. Die Kohle ist strukturlos, grauschwarz, mattglänzend, spröde, zeigt muscheligen Bruch und D. 1,27. Zus.:

	C	H	O	N	Verbrennl. S	W.	Asche	Wärmewert
Lufttrocken . . .	76,66	5,14	9,37	1,72	0,78	2,12	4,21	73.08 cal.
Wasser- u. aschefrei	81,86	5,48	10,00	1,83	0,83	—	—	77.84 cal.

Bei der Verkokung erwies sich die Kohle als eine Sinterkohle, die grauschwarzen, mattglänzenden, gesinterten Koks (63,2% auf wasser- und aschefreie Kohle berechnet) hinterläfst. Die Kohle brennt mit langer, leuchtender Flamme und hinterläfst eine lockere hellbraune Asche folgender Zus.:

Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O u. Na_2O	SiO_2	SO_3	P_2O_5
45,74	7,29	0,12	9,55	0,09	nicht bestimmt	36,10	0,87	Spur

In unmittelbarer Nachbarschaft der Cannelkohle ist eine Glanzkohle von schieferiger Struktur und nachstehender Zus. gefunden worden:

	C	H	O	N	Verbrennl. S	W.	Asche	Wärmewert
Lufttrocken . . .	74,16	4,23	10,11	0,51	0,60	3,35	7,04	6792 cal.
Wasser- u. aschefrei	82,76	4,72	11,28	0,57	0,67	—	—	7603 cal.

(Z. angew. Ch. 1893. 283. Brünn.) HEFELMANN.

P. Dvorkovitch, *Die Vergasung von Kohle und von flüssigen Kohlenwasserstoffen.* Bei der Vergasung von Kohle nach der gewöhnlichen Methode werden die die Leuchtkraft bedingenden Bestandteile einer zu hohen Temperatur ausgesetzt und dadurch zum gröfsten Teil zerstört. Es ist besser, die Vergasung in zwei getrennten Operationen vorzunehmen, indem zuerst die in der Kohle enthaltenen KW-stoffe abdestilliert und darauf diese vergast werden. Wenn man bei dem letzteren Prozefs eine geringere Temperatur anwendet, —1300° F. statt 1600° —, so erhält man eine geringere Ausbeute an Gas, die aber durch die höhere Leuchtkraft desselben mehr als ausgeglichen wird, so dafs sich die von einer Gallone des Destillates gelieferte Anzahl Kerzen um fast 50% vergröfsert. Gleichzeitig werden die Nebenprodukte, namentlich Benzol u. Koks, in gröfserer Menge und von besserer Beschaffenheit erhalten. Auch für die Destillation von flüssigen KW-stoffen aus anderen Quellen gilt, dafs sie bessere Ausbeuten in bezug auf die Leuchtkraft des Gases und auf wertvolle Nebenprodukte geben, wenn man nicht bei solchen Temperaturen destilliert, dafs die eigentlich die Leuchtkraft bedingenden Bestandteile zersetzt werden. An der Diskussion beteiligten sich LEWES, WATSON SMITH, LACY, FOSTER, REDWOOD MACKINNON u. SUTHERLAND mit zum Teil abfälligen Urteilen über des Vfs. Vorschläge. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 403—12. London. Section [1/5.*].) BODLÄNDER.

H. L. Payne, *Heizwert der Gase.* Aus den thermochemischen Daten von THOMSEN berechnet der Vf. den Heizwert von einem Kubikfufs jedes der zu Heizzwecken verwendeten Gase in englischen Wärmeeinheiten. Daran schliefsen sich Berechnungen über die in der Praxis gewonnenen Wärmemengen, wobei auf die Anfangstemperatur, die Temperatur der in den Kamin übergehenden Verbrennungsgase, deren Stickstoffgehalt etc. Rücksicht genommen wird. (J. Anal. and Appl. Chem. **7**. 230—35. April.) BODLÄNDER.

P. Gerald Sanford, *Die Fabrikation von Nitroglycerin.* Der Vf. macht Angaben über die Entdeckung des Nitroglycerins, seine Darst. und Eigenschaften, die nichts Neues enthalten. Die Konstruktion der für die Darst. nötigen Gebäude wird beschrieben. (J. Anal. and Appl. Chem. **7**. 224—29. April.) BODLÄNDER.

J. B. Hannay und **Arthur E. Leighton**, *Die angebliche Verseifung von Leinöl durch Bleiweifs.* In technischen Lehrbüchern soll sich die Angabe finden, dafs Leinöl durch trockenes Bleiweifs verseift wird. Diese Angabe ist natürlich falsch. Die Wärme, die beim Verreiben von Bleiweifs mit Öl auftritt, rührt nur von der Reibung her. Neutrales, basisches oder saures Bleioleat ist in Ä. l. und kann in der äth. Lsg. durch H_2S leicht nachgewiesen werden. Aus Bleiweifsfirnis läfst sich aber durch Ä. niemals ein Blei enthaltendes Produkt ausziehen. Übrigens würde die Ggw. von Bleioleat im Firnis schädlich wirken, da dasselbe durch H_2S weit leichter geschwärzt wird als Bleiweifs. (London Chem. Soc. [4/5.*]; Chem. News **67**. 250—51. 26/5.)
BODLÄNDER.

Ed. Hanausek, *Selbstentzündung der Seide.* Mehrere in einer Seidentricotfabrik vorgekommene Brände, deren Ursache nicht ermittelt wurde, werden darauf zurückgeführt, dafs Seidengarne aus Floret- und Bouretteseide statt wie üblich aufgewickelt zu werden, über Nacht in Haufen zusammengeworfen liegen blieben. Durch den Druck der feuchten und gefetteten Garne soll Verkohlung ohne Flammenentwicklung eingeleitet worden sein. (DINGL. Pol. J. **288**. 190. Lab. d. Wiener Handelsakademie.)
BODLÄNDER.

Ernst Streeb, *Derivate des Lignins.* In der Praxis werden zur Trennung von Lignin und Cellulose im wesentlichen zwei Verff. angewendet. 1. *Das Natronverfahren* besteht in der Behandlung von zerkleinertem Holz mit Natronlauge von 12 bis 14° Bé. bei hoher Temperatur und hohem Drucke. Es ergiebt eine ziemlich reine Cellulose und eine braune Kochlauge, welche die inkrustierenden Bestandteile gel. enthält. Mehrere Analysen nach der Methode von SCHULZE ergaben für das gewonnene Prod. 96% reine Cellulose. 2. *Das Sulfitverfahren* besteht darin, dafs zerkleinertes Holz mit einer Ca- und Mg-Sulfit-haltigen Lsg. von schwefliger Säure oder nur mit schwefliger Säure bei einer bestimmten Temperatur u. einem bestimmten Druck behandelt wird. Als Mittel mehrerer Bestimmungen nach SCHULZE ergaben sich 94% reiner Cellulose. Die Rkk. von Anilinsulfat, Phloroglucin u. Methylindol auf Cellulosen verschiedener Herstellung können kein allgemein giltiges Bild von der Vollständigkeit der Trennung von Lignin und Cellulose nach den verschiedenen Verff. abgeben. Die Cellulose kann sich bei verschiedenen Kochungen nach derselben Methode ganz verschieden verhalten.

Vf. untersuchte nun die in die Sulfitlauge übergegangenen Stoffe, indem er die Lauge zunächst mit Ba-Carbonat von Schwefelsäure und schwefliger Säure befreite, dann mit Kalk absättigte, dessen Überschufs mit CO_2 entfernt wurde, im Vakuum eindampfte und den so gewonnen hellbraunen Sirup mit A. fällte, wobei eine fast weifse, gummiartige M. erhalten wurde. Die Zus. dieser Ca-Verb. wies auf eine organischen Substanz von der Formel $C_{18}H_{24}SO_{10}$ hin *(Ligninsulfonsäure)*. Bei der Prüfung des in der Natronlauge enthaltenen Ligninderivates wandte Vf. das LANGE'sche Verf. (**90**. I. 837) auf Fichtenholz an. Dasselbe wurde bei 185° im Ölbade mit Kalilauge eintrocknet, das Reaktionsgemisch dann mit W. aufgenommen und von der Cellulose abfiltriert. Aus dem Filtrate fiel auf Zusatz von Säure ein voluminöser Nd., der 64,59% C und 5,35% H enthielt. Eine weitere Ligninsäure stellte Vf. durch Behandlung von Natronabfalllauge mit Salzsäure dar, 63,92% C, 5,11% H. Auch andere auf verschiedene Weise aus der Rohfällung der Lauge erhaltene Körper hatten ähnliche Zus. Sie scheinen gleich und mit der nach LANGE erhaltenen, sowie mit der aus der Sulfitlauge abgespaltenen Ligninsäure identisch zu sein. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **11**. 23—24. 15/5.)
SACHSSE.

Schlufs der Redaktion: den 4. Juli 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. **Nr. 4.** **26. Juli.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. L. Potilitzin, *Über die Bedingungen zur Bildung übersättigter Lösungen.* Wie Vf. früher ausgesprochen, können nur solche Salze übersättigte Lsgg. geben, die unter den Bedingungen der Rk. mehrere Modifikationen oder Hydrate zu bilden fähig sind. Auch der umgekehrte Schluſs ist berechtigt, wie Verss. mit $Ba(BrO_3)_2.H_2O$, $Sr(BrO_3)_2.H_2O$ und $Ca(BrO_3)_2.H_2O$ beweisen. Diese bilden keine übersättigten Lsgg.; sie verlieren dementsprechend ihr Hydratwasser erst beim Erhitzen auf weit über 100°. An der Luft, über H_2SO_4 und im Vakuum sind sie beständig (RAMMELSBERG), über P_2O_5 verlor nach Verss. vom Vf. nur das Ba-Salz, und zwar sehr langsam und unbedeutend an Gewicht. Es können daher nur solche wasserhaltige Salze übersättigte Lsgg. bilden, deren Dissociationsspannung an trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutende ist. Bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur sehr langsam verwitternde Salze sind zur Bildung von übersättigten Lsgg. bei derselben Temperatur unfähig. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 73—75. [7/1.] [12/2*.] Warschau Univ.-Lab.) WIHTOL.

C. E. Linebarger, *Über die Existenz von Doppelsalzen in Lösung.* Der Vf. nimmt an, daſs die Doppelsalze, deren Komponenten in wss. Lsgg. elektrolytisch stark dissociiert sind, nicht in wss. Lsg. existieren, sondern sich erst im Moment der Ausscheidung bilden; ist aber eine Komponente nur wenig elektrolytisch dissociiert, so besteht das Doppelsalz auch in der Lsg. Es ist zu erwarten, daſs in Lsgg. in solchen Lösungsmitteln, in welchen keine elektrolytische Dissociation stattfindet, auch die Doppelsalze als solche existieren, und daſs die Konzentration auf das Verhältnis der gelösten Bestandteile ohne Einfluſs ist. Dies wurde durch Verss. bestätigt, in denen zu Lsgg. von Mercurichlorid in Aceton Chlornatrium, zu denen in Essigäther, Chlornatrium, Chlorkalium oder Chlorlithium gefügt wurde. Lsgg. von *Mercurichlorid* in Bzl. nehmen kein *Chlornatrium* auf. Lsgg. wechselnder Mengen Sublimat in Bzl. nehmen bei Temperaturen zwischen 0 und 10° auf jedes Molekül $HgCl_2$ 1 Mol. NaCl auf; aus der Lsg. scheidet sich aber nicht dieses Doppelsalz, sondern das Doppelsalz $(HgCl_2)_2NaCl$ aus. In Essigäther l. sich Chlornatrium nicht; enthält aber der Essigäther wechselnde Mengen Sublimat, so geht Chlornatrium in Lsg., und zwar auf je 2 Moleküle $HgCl_2$ 1 Molekül Chlornatrium. Wenn man das aus wss. Lsg. kryst. Doppelsalz $HgCl_2.NaCl.2H_2O$ entwässert und mit Essigäther behandelt, so zers. es sich, und nur die Hälfte des Chlornatriums geht mit dem gesamten Sublimat in Lsg., der Rest bleibt ungelöst. Der Siedepunkt einer Lsg. von Sublimat in Essigäther müſste, wie der Vf. annimmt, durch die Aufnahme von Chlornatrium nicht verändert werden, da „die Anzahl der gelösten Moleküle ungeändert bleibt". Die Verss., deren Einzelheiten nicht mitgeteilt werden, sollen in der That dieses Ergebnis gehabt haben. (Die Anzahl der gelösten Moleküle muſs sich um die Hälfte verringern, wenn zwei gelöste Moleküle $HgCl_2$ mit einem vorher ungelösten Molekül NaCl das nichtdissociierte Doppelsalz $(HgCl_2)_2NaCl$ geben. Dafür, daſs etwa $HgCl_2$ als Doppelmolekül in den von NaCl-freien Lsgg. in Essigäther vorhanden wäre, fehlt in der Arbeit des Vfs. jede Andeutung. D. Ref.) — Versetzt man eine Lsg. von Sublimat in Essig-

äther mit *Chlorkalium*, so geht dasselbe in Lsg., es scheidet sich aber nach einiger Zeit das Sublimat mit dem Chlorkalium in Form des Doppelsalzes $HgCl_2.KCl$ aus. Mit *Lithiumchlorid* versetzte Lsgg. von Sublimat in Essigäther lösen auf je ein Mol. $HgCl_2$ ein Mol. LiCl auf. (Amer. Chem. J. **15**. 337—47. Mai. Chicago.) BODL.

A. P. Pařížek und **O. Šule**, *Über einige Anwendungen des Raoult'schen Gesetzes bei dem Siedepunkte von Lösungen.* Vff. teilen einige Siedeversuche mit, wonach bei Auflösung von Rhamnose in verschiedenen Alkoholen bald eine Bildung von Alkoholaten stattfinden soll, bald nicht. (Die Berechnungen der Vff. sind jedoch unstatthaft, da bekanntlich die RAOULT'schen Methoden keine Entscheidung der Frage gestatten, ob gelöster Stoff- und Lösungsmittel reagieren oder nicht. D. Ref.) W. u. Äthylalkohol gelöst in Methylalkohol geben den Vff. abnorme Werte des Molekulargewichtes. (Hier haben Vff. übersehen, daſs die gelösten Stoffe flüchtig sind und deshalb die Siedeversuche nicht in der gewöhnlichen Weise berechnet werden dürfen; vgl. **91**. I. 778; II. 406. D. Ref.) Schlieſslich bitten Vff. noch, ihnen die Siedemethode für einige Zeit als Arbeitsgebiet zu überlassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1408—12. Prag.) NERNST.

Michael Altschul, *Über die kritischen Gröſsen einiger organischen Verbindungen.* Zur Bestimmung der kritischen Temperatur wird die Substanz in einem Luftbade beigezeichneter Konstruktion (Fig. 21) erhitzt; es besteht aus drei konzentrischen Messingblechcylindern, von denen der innerste den zu erhitzenden Raum *A* umschlieſst, der unten durch einen Boden und oben durch einen aufgesetzten Deckel verschlossen ist. Dieser Cylinder sitzt in einem zweiten, der nur einen aufgesetzten Deckel, aber keinen Boden besitzt. Am unteren Teile dieses Cylinders sind vier Kupferdrahtnetze befestigt, die von einander um je 1 cm entfernt sind. Ein dritter Cylinder mit aufgesetztem Boden und Deckel umgiebt den zweiten. Von oben geht ein Thermometer hindurch, in dessen Nähe das mit Substanz beschickte Röhrchen aufgehängt ist; zur Beobachtung des letzteren sind an entgegengesetzten Seiten der Cylinder Glimmerfenster angebracht. Der ganze Apparat, der mittels eines gewöhnlichen Brenners erhitzt wird, ist von einem Asbestmantel umgeben.

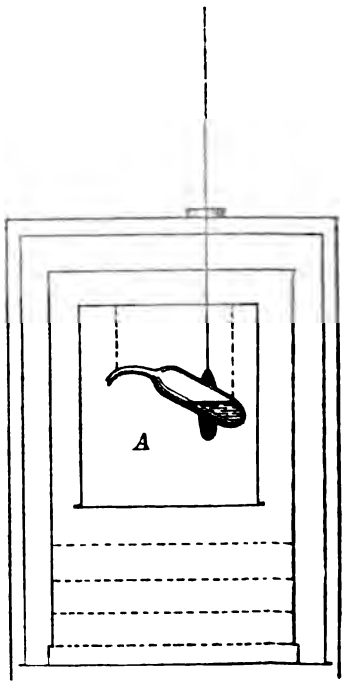


Fig. 21.

Die Füllung der Röhrchen (3 bis 4 cm lang, 3 mm Lumen) zeigt Fig. 22; mit dem Kölbchen *b*, das die zu untersuchende Fl. enthält und mit einem Chlorcalciumrohr *c* verbunden ist, wird das Röhrchen *a* in Verbindung gebracht. Nachdem aus letzterem durch wiederholtes Erwärmen alle Luft vertrieben und eine vollständige Füllung mit Substanz erzielt ist, wird bis auf ein geeignetes Volum eingedampft und bei *d* abgeschmolzen. Der Punkt, bei dem bei Erwärmung der Meniskus verschwindet oder beim Abkühlen die Nebelbildung erscheint, wurde als der kritische notiert.

Die auf Vorschlag von OSTWALD angewandte Methode zur Bestimmung der

kritischen Druckes war folgende. Die zu untersuchende Fl. befindet sich mit Quecksilber abgesperrt in einem einerseits geschlossenen, andererseits mit Manometer u. Druckpumpe kommunizierenden Rohre. Das geschlossene Ende wird etwas über

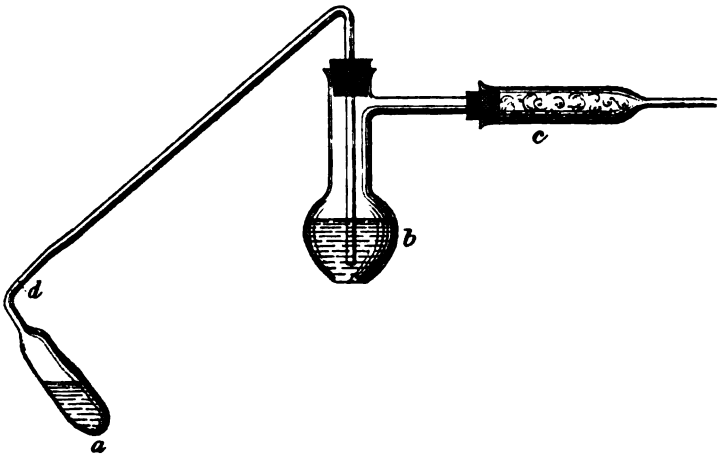


Fig. 22.

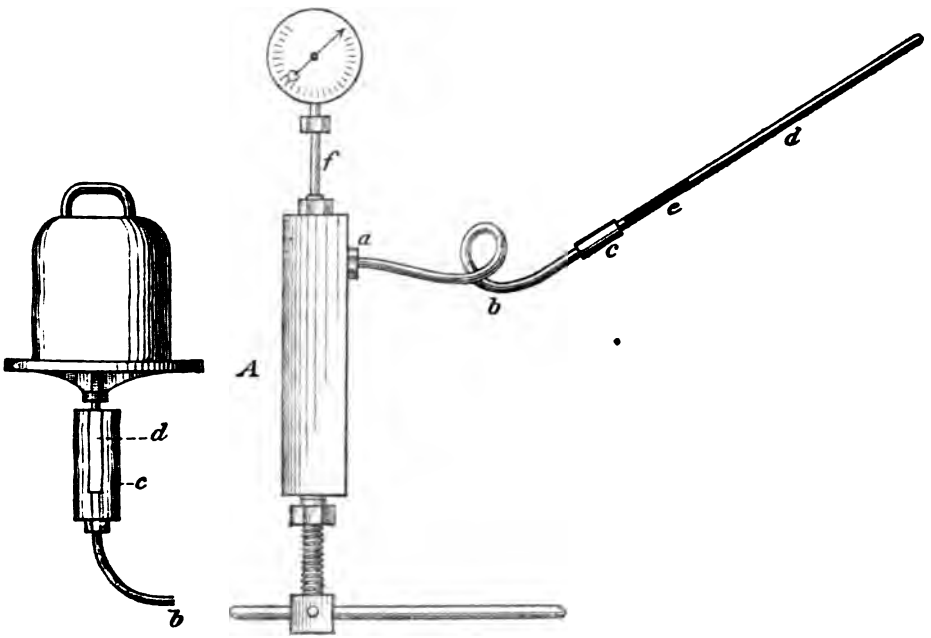


Fig. 23. Fig. 24.

die kritische Temperatur erwärmt u. hierauf der Druck allmählich gesteigert. Beim Passieren des kritischen Druckes verschwindet der Meniskus, und der Druck braucht also nur in diesem Momente abgelesen zu werden. Die Bestimmung läßt sich so bis auf 0,1—0,2 Atm. ausführen.

Zur Erzeugung des Druckes diente ein ANDREWS'scher Kompressionsapparat, zur Messung desselben ein Federmanometer, das mit der beigezeichneten Vorrichtung (Fig. 23) geaicht wurde. Mit der Kupferkappillare kommuniziert das Manometer; in dem Hohlraum des Cylinders *c* bewegt sich ein eingeschliffener Messingcylinder *d*. Durch Auflegen von Gewichten auf den Teller des letzteren können bekannte Drucke erzeugt werden.

Die Anordnung des Versuchs zeigt Fig. 24; *A* ist der Kompressionsapparat, an den sich bei *a* die Kupferkapillare *b* ansetzt; die Glasröhre *d* ist in die Messingkapsel *c* eingekittet. Bei *f* schliefst sich das Manometer an. Kompressionsapparat und Manometer sind mit fl. Paraffin gefüllt; der Quecksilberfaden *e* trennt es von der Subsanz. Ein besonderer Vorzug dieser eleganten Methode besteht darin, daß die erwärmte Substanz durch kältere Substanz vor der Berührung mit Quecksilber geschützt ist, wodurch häufig Verunreinigungen infolge chemischer Einw. vermieden werden.

Aus den von ihm bestimmten kritischen Daten berechnet Vf. das kritische Volum sowie die Konstanten *a* und *b* der Zustandsgleichung von VAN DER WAALS. — Der von GUYE (**90**. I. 657; II. 197) behauptete Parallelismus zwischen Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen u. kritischem Koeffizient bestätigt sich an dem nunmehr vorliegenden sicheren Material auch nicht in grober Annäherung. (Z. physik. Chem. **11**. 577—97. 30/5. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

E. Nickel, *Über graphochemisches Rechnen. Teil V. Zur Graphochemie der Röstreaktionsarbeit bei der Bleigewinnung. (Mit zwei Textfiguren).* Der allgemeine Ausdruck für das Röstgut ist:

$$mPS + nPbSO_4 + pPbO.$$

Vf. trägt sich die Analysenresultate wie früher (**93**. I. 771) graphisch auf. (Z. physik. Chem. **11**. 598—606. 30/5. Berlin.) NERNST.

W. R. Orndorff und **John White**, *Das Molekulargewicht von Wasserstoffsuperoxyd und von Benzoylsuperoxyd.* Zur Darst. von reinem Wasserstoffsuperoxyd wurde das durch Ätzbaryt und darauf mit H_2SO_4 von den meisten Beimengungen befreite und mit etwas Phosphorsäure versetzte Präparat im Vakuum destilliert. Die ersten Fraktionen enthielten etwas HCl, die letzten waren von diesen und anderen Verunreinigungen frei und wurden durch Ausfrieren eines Teiles des W. konz. Die Feststellung des H_2O_2-Gehaltes erfolgte nach der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung durch Titration mit Permanganat. Die Ggw. von Platin in dem Gefrierapparat mufste wegen dessen katalytischer Wirkung ausgeschlossen werden, und es wurde deshalb ein Glasrührer angewandt, und scharfkantige Glasstücke wurden in den Apparat gebracht. Die bei Konzentrationen von 0,1256—1,4767% ausgeführten Bestimmungen ergaben Werte, die unregelmäßig zwischen 31,8 und 35,0 schwankten und demgemäfs als Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxyds die Zahl 34 und die Formel H_2O_2 ergaben. Dieses Resultat stimmt mit dem von CARRARA (**92**. II. 505) erhaltenen überein und weicht von demjenigen von TAMMANN (**89**. II. 1041) ab.

Das Molekulargewicht des *Benzoylsuperoxyds* wurde aus dem Gefrierpunkt der Lsgg. in Benzol und in Essigsäure, sowie aus dem Siedepunkt der Lsgg. in Ä. und in Chlf. übereinstimmend sehr angenähert gleich 242 ermittelt, entsprechend der Formel $(C_6H_5CO)_2O_2$. Auch hierdurch wird die Formel H_2O_2 des Wasserstoffsuperoxyds bestätigt. K. der Lsgg. in Bzl. konnte nicht bestimmt werden, weil sich Benzoylchlorid dabei teilweise zersetzt. (Amer. Chem. J. **15**. 347—59. Mai. Cornell University.) BODLÄNDER.

F. B. Ebersbach, *Über die Affinitätsgröfsen aromatischer Amidosulfosäuren.* Es wurde die Leitfähigkeit einiger substituierter Amidobenzolsulfosäuren u. Toluidinsulfosäuren gemessen; bezüglich des Einflusses eingeführter Wechselgruppen ergab sich eine Erhöhung der Dissociationskonstanten in p-, eine Erniedrigung in m- und o-Stellung. Substitution des Wasserstoffs der Amidogruppe durch 1, bez. 2 Methylgruppen bewirkte ein Wachsen auf das 1,4-, bez. 2-fache, während das in den Kern eingetretene Methyl in Gemeinschaft mit dem in der Seitenkette stehenden Sulfonrest eine bedeutende Herabdrückung nach sich zog. Die Einführung von p-Hydroxyl erzeugte ein Sinken, von o-Hydroxyl ein starkes Ansteigen. Eintritt von Halogenen, sowie der Nitrogruppe wirkte, wie immer, erhöhend. Die Einführung einer zweiten Amidogruppe wirkte stark schwächend.

Schliefslich wurden noch einige Naphtylaminsulfosäuren untersucht; bei den Säuren des α-Naphtylamins kommt der höchste Wert der 1 : 2 = Säure zu, und die Werte sinken dann bis 1 : 8 erst schneller und dann langsamer, wobei jedoch die als 1 : 7 = Säure untersuchte Substanz einen etwas zu hohen Wert besitzt. (Z. physik. Chem. **11**. 608—32. 30/5. Physik.-Chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

H. Landolt, *Über die Dampftensionen der Fettsäuren.* Die von G. C. SCHMIDT neuerdings (**91**. II. 100; **92**. I. 266) erhaltenen Zahlen über die Dampftensionen der Fettsäuren, die nach der dynamischen Methode erhalten sind, differieren bedeutend von den älteren, vom Vf. 1868 nach der statischen Methode gewonnenen. Vf. hat seine Verss. wiederholt und nunmehr, als auf besseren Ausschlufs von Luft in der Barometerleere geachtet wurde, denen SCHMIDT's nahestehende Werte erhalten. Jedenfalls ist die dynamische Methode vorzuziehen. (Z. physik. Chem. **11**. 633—44. 30/5.) NERNST.

Ad. Blümcke, *Einiges über labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen. (Mit 3 Textfiguren.)* Vf. sucht sich die Verhältnisse durch ein räumliches Koordinatensystem klar zu machen; wegen der Einzelheiten mufs auf die komplizierten Zeichnungen des Originals verwiesen werden. — Für die Herstellung übersättigter oder überschmolzener Salzlsgg. scheint ein geringer äufserer Druck vorteilhaft zu sein. (Z. physik. Chem. **11**. 645—56. 30/5. Nürnberg.) NERNST.

Anorganische Chemie.

H. Pélabon, *Absorption des Selenwasserstoffs durch Selen.* Erhitzt man Selen in einem zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf mehr als auf 250°, so verbinden sich beide Körper teilweise und geben Selenwasserstoff. Läfst man dann abkühlen, so scheint die Oberfläche des fl. Selens ins Kochen zu geraten, und es erfolgt eine Gasentwicklung. Untersucht man ein Stück des erkalteten Selens, so zeigen sich in demselben zahlreiche Hohlräume, und wenn man dann pulvert, so entweicht das in diesen eingeschlossene Gas, und man bemerkt den Geruch nach Selenwasserstoff. Diese Erscheinungen fehlen, wenn man Selen untersucht, das einfach an der Luft geschmolzen und dann erkaltet ist. Das Selen absorbiert also im geschmolzenen Zustande beträchtliche Mengen von Selenwasserstoff. (C. r. **116**. 1292—94. [5/6.*].) SACHSSE.

Fribourg, *Über das flüssige Chlor.* Flüssiges Chlor wird in Salindres in den Werken von Pechiney dargestellt und in Gefäfsen, deren Bruttogewicht 150 Kilo, deren Nettoinhalt 50 Kilo beträgt, versandt. Die Kondensation erfolgt unter Anwendung von Petroleum u. konz. H_2SO_4 als Sperrflüssigkeiten in gufseisernen Cylindern. Eisen, Kupfer und Blei werden von wasserfreiem Chlor nicht angegriffen, und die Rezipienten sind zum Teil schon 2 Jahre im Gebrauch, ohne beschädigt zu sein. —

Für das Laboratorium hat der Vf. Bomben von 4 Kilo Inhalt und einem Bruttogewicht von 7 Kilo aus Schmiedeeisen konstruiert, denen man nach Belieben flüssiges oder gasförmiges Chlor entnehmen kann. 1 Kilo flüssiges Chlor entspricht 300 Litern Chlorgas. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 351—53. 5/6.) BODLÄNDER.

S. Tanatar, *Über die beiden Modifikationen des Jodmonochlorids.* Nach STORTENBEKER existieren zwei Modifikationen des Chlorjods: α-ClJ, bei 272° schm., u. β-ClJ, bei 13,9° schm. Letzteres ist sehr unbeständig und geht leicht in ersteres über, während die Rückverwandlung äußerst schwierig ausführbar ist und durch etwaige Bildung von Cl_3J durchaus behindert wird. — Vf. erhitzt α-ClJ im Kölbchen mit ausgezogenem Halse bis zur Entfernung des an den kälteren Teilen sich absetzenden Cl_4J, schm. dann zu, läßt abkühlen und erkaltet auf 10°. Auf diese Weise konnte immer β-ClJ erhalten werden, das im zugeschmolzenen Gefäß auch nach dem Schm. und Wiedererkalten beständig blieb und vom Vf. länger als ein Jahr unzersetzt aufbewahrt werden konnte. Beim Abkühlen auf —15—20° geht es jedoch in α-ClJ über. Den Übergang von β-ClJ in α-ClJ schreibt Vf. häufig der vorherigen Bildung von Cl_3J zu. Beim Impfen der geschm. α-ClJ mit einem β-Krystall krystallisiert α-ClJ in langen Prismen. Das β-ClJ bildet sechsseitige Täfelchen. Die beim Übergang von β-ClJ in α-ClJ beobachtete Wärmetönung beträgt im Mittel +2,319 cal.; beim Krystallisieren von α-ClJ aus geschm. α-ClJ im Mittel +2,319 cal., aus geschm. β-ClJ im Mittel +2,322 cal.; hier ist zu ersehen, daß im geschm. Zustande nur eine Modifikation existiert. Die Wärmekapazität des geschm. ClJ beobachtet im Mittel 0,1543. D^{16}_{16}. im Mittel = 3,2856, D^{24}_{24}. 3,2402. Bei der Einwirkung von Benzol erhält Vf. aus beiden Modifikationen gleicherweise Jodbenzol und etwas krystallisiertes Trichlorbenzol. Trockenes Äthylen wird begierig absorbiert, und liefern beide Modifikationen: $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4J_2$ und sehr geringe Mengen eines krystallinischen Körpers mit dem F. 71°, der vielleicht C_2H_4ClJ oder C_2H_2ClJ ist. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 97—101. Dez. 1892. [12/2.] Odessa. Univ.-Lab.) WIHTOL.

A. L. Potilitzin, *Zur Frage über die Struktur der Nitroverbindungen und des Stickstoffoxydes.* Entsprechend ihrem Verhalten bei der Bildung und dem Zerfall ist in den Nitroverbb. der aromatischen Reihe die Gruppe N^VO_2 anzunehmen. In den Nitroverbb. der Fettreihe, wie in den Nitrolen und Nitrolsäuren fungiert der N dreiwertig, und zwar in ersteren im Radikal der salpetrigen S., von der Struktur $-N<^{O}_{O}$, in letzteren der untersalpetrigen S., $-N=O$. (Forts. folgt.) (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 75—79. 7/1. [12/2.*].) WIHTOL.

A. Scott, *Über die Zusammensetzung des Wassers dem Volum nach.* (Z. physik. Chem. **11**. 832—35. — C. **93**. II. 11.) ARENDT.

H. Endemann, *Saures Calciumsulfat.* Die Existenz eines sauren Sulfats in Lsgg. folgert der Vf. daraus, daß die invertierende Kraft einer verd. H_2SO_4 durch Zufügung von neutralen Salzen gemindert wird. Ein Zusatz von 1,775 g Kaliumsulfat zu 100 ccm $^1/_5$Normal-H_2SO_4 vermindert die Menge der aus Stärkelsg. entstandenen Glykose um 73,3%, ein Zusatz von Gips bis zur Sättigung um 41,1%. Da Gips in verd. H_2SO_4 leichter l. ist als in reinem W., so wird auch dadurch die Existenz eines sauren Calciumsulfats wahrscheinlich gemacht. (J. Anal. and Appl. Chem. **7**. 181—84. April.) BODLÄNDER.

Henri Moissan, *Die Verflüchtigung von Kieselsäure und Zirkon und ihre Reduktion durch Kohlenstoff.* 1. Zirkon. Setzt man Zirkon der hohen Temperatur des elektrischen Ofens aus, so schm. derselbe. Mit einem Strome von 360 Ampère und 70 Volt bilden sich nach 10 Min. reichliche, weiße Dämpfe von Zirkonerde, die bei dieser Temperatur zum vollen Sieden kommt. Kondensiert man die Dämpfe, so erhält

man ein weifses Pulver, welches nach Behandlung mit verd. HCl, um etwas CaO zu entfernen, u. Mk. als weifse, undurchsichtige M. mit allen Eigenschaften des Zirkons erscheint, D. 5,10. In dem Tiegel findet man nach dem Erkalten eine geschmolzene Zirkonmasse von krystallinischem Gefüge, und im Innern des Ofens trifft man zuweilen charakteristische Zirkonkrystalle an. Der geschmolzene Zirkon wird leicht durch Kohlenstoff reduziert. Das Metall ist sehr hart und ritzt Glas und Rubin, D. 4,25, es hat im übrigen alle Eigenschaften, die bereits TROOST von ihm angegeben.

2. Kieselsäure. Bei einem Strome von 350 Ampère und 70 Volt kommt die Kieselsäure fast augenblicklich zum Schmelzen und nach wenigen Augenblicken auch zum Sieden. Aus dem Tiegel entweichen alsdann Dämpfe, die leichter als die des Zirkons sind. Die kondensierte Kieselsäure bildet kleine, in Flufssäure ll. Kügelchen. Durch Kohle wird die Kieselsäure bei dieser Temperatur leicht reduziert und giebt dabei ein krystallisiertes gekohltes Silicium. (C. r. **116**. 1122—24. [29/5.*].) SACHSSE.

L. Troost, *Darstellung von Zirkonium und Thorium.* Diese vom Vf. früher unter anderen Verhältnissen ausgeführte Darst. hat derselbe jetzt mit dem VOLTA'schen Bogen wiederholt. Vf. stellte ein inniges Gemisch von *Zirkon* mit Zuckerkohle dar, weniger als theoretisch notwendig war, und setzte dieses in einer Atmosphäre von CO_2 einem Strome von 30—35 Ampère und 70 Volt aus. Die Reduktion erfolgt sofort und giebt ein gekohltes Zirkonium mit 22—23% C, das die ungefähre Zus. von ZrC_2 hat. Gebraucht man die Vorsicht, dafs man den Kohletiegel, in dem die Reduktion vorgenommen wird, mit Zirkon ausfüttert, so vermindert man mehr und mehr den C-Gehalt der Schmelze. Dieselbe ist dann stahlgrau, aufserordentlich hart, an gewöhnlicher Luft unveränderlich und bei Rotglut nur oberflächlich oxydierbar. Die Schmelze brennt dagegen mit lebhaftem Glanze, wenn sie stark gekohlt ist — *Thorium.* Das Verf. war dem bei Zirkon entsprechend, die Reduktion findet leichter statt, das Produkt enthält etwa 9% C, was der Formel ThC_2 nahe entspricht. Auch hier kann man den C-Gehalt vermindern, wenn man die Kapelle mit Thoriumerde ausfüttert. Die Schmelze ist dann weniger hart als die mit Zirkon und ritzt Glas nur schwach, sie zers. W. unter H-Entwicklung und verändert sich nach und nach an der Luft, indem sie wie gebrannter Kalk aufschwillt. (C. r. Soc. de Biologie **116**. 1227—30. [29/5.*].) SACHSSE.

Adolphe Carnot, *Untersuchung der Manganoxyde durch Wasserstoffsuperoxyd.* Wasserstoffsuperoxyd zers. sich bekanntlich in Berührung mit Mangandioxyd unter Aufbrausen. Ist gleichzeitig eine Säure vorhanden, so zersetzen sich beide Superoxyde, und man erhält die doppelte Menge O. Diese Zersetzung tritt ein sowohl mit MnO_2 und Mn_3O_4 als auch mit Mn_3O_{11} und erfolgt, z. B. bei Anwendung von Salpetersäure, nach den folgenden Gleichungen:

$$MnO_2 + HO_2 + NO_5.HO = MnO.NO_5 + 2HO + O_2,$$
$$Mn_3O_4 + HO_2 + 3NO_5.HO = 3MnO.NO_5 + 4HO + O_2,$$
$$Mn_3O_{11} + 5HO_2 + 6NO_5.HO = 6MnO.NO_5 + 11HO + O_{10}.$$

Hierauf hat Vf. ein Verf. zur Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs in den Manganoxyden des Handels gegründet. Er beschreibt einen Apparat, der in leichter und hinreichend genauer Weise die Messung des entwickelten O gestattet, der dann als Mafs für die Menge des Manganoxyds dienen kann. (C. r. **116**. 1295—97. [5/6.*].) SACHSSE.

Ludwig Mond, *Metallcarbonyle. Nickelcarbonyl*, $Ni(CO)_4$, brennt mit leuchtender Flamme infolge des bei der Verbrennung abgeschiedenen, glühenden Ni. Bei 200° zers. es sich in CO und Ni. In einer Kältemischung wird $Ni(CO)_4$ fl. und kann im zugeschm. Rohre aufbewahrt werden. Bei Ggw. von Luft ist der $Ni(CO)_4$-Dampf

explosibel, ohne indes sehr heftig zu wirken; er besitzt einen äufserst charakteristischen Geruch u. ist sehr giftig. Die reine fl. Verb. explodiert nicht, zers. sich aber schnell bei höherer Temperatur. Subkutan injiziert, setzt es die Wärme um 12° herab. Das fl. $Ni(CO)_4$ läfst sich destillieren, wenn man es in einer höher sd. Fl. gel. hat. Ni scheidet sich dann in äufserst fein verteiltem Zustande ab, während CO entweicht. Bei Ggw. von Oxydationsmitteln, wie Cl, HNO_3, Br oder S zers. es sich unter Bildung von Ni-Salzen unter Entw. von CO_2, Metalle dagegen, sowie Alkalien, Säuren, Metallsalze sind ohne Einw. Der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich in Ni-Carbonate, deren Zus. je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft wechselt. Die hierbei entstehenden Ndd. l. sich leicht in Säuren. HNO_3 färbt die alkoh. Lsg. von $Ni(CO)_4$ charakteristisch blau. $Ni(CO)_4$ ist diamagnetisch u. ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität, es ist undurchlässig für Strahlen von über 3,820 Wellenlänge und liefert ein kontinuierliches Spektrum.

Die nachstehende Tabelle giebt einige Konstanten des $Ni(CO)_4$ u. des $Fe(CO)_5$, *Ferropentacarbonyls*, wieder.

Bezeichnung der Konstante.	Nickelcarbonyl.	Ferropentacarbonyl.
D.	1,3185	1,466
K.	43°	102,8°
F.	—25°	—21°
Molekulargewicht	170	196
DD.	6,01	6,5
Ausdehnungskoeffizient	0,0018	—
Dispersionskoeffizient	1,1236	—
Molekularrefraktion μ/D.	58,63	69,30
Magn. Rotationsvermögen	38,21	—
Diamagnetische Konstante	$-3{,}131 \times 10^{10}$	—

Die Atomrefraktion des fl. $Fe(CO)_5$ ist beinahe diejenige der anderen Fe-Verbb. Die Eigenschaften und Darst. des $Fe(CO)_5$ decken sich mit denen des $Ni(CO)_4$. Bei 180° scheidet sich Fe als Spiegel ab. Man hat $Fe(CO)_5$ in fl. CO beobachtet, das in eisernen Cylindern komprimiert worden ist, u. Roscoe glaubt, dafs $Fe(CO)_5$ den bekannten Nd. auf den Speicksteingasbrennern hervorruft. Thorne hat $Fe(CO)_5$ auch im komprimierten Gase für Knallgasgebläse aufgefunden.

Man hat neuerdings versucht, Ni aus seinen Erzen durch CO zu extrahieren. Zu diesem Zwecke werden Cylinder mit mehreren Abteilungen benutzt, durch welche man das vorher präparierte Erz mittels zentral angelegten Rührwerks passieren läfst. Mittels geeigneter Vorrichtungen kann man ein u. dieselbe Erzcharge die Abteilungen so lange aufs neue durchlaufen lassen, bis das Ni vergast ist. In den Cylinder führt man von unten CO ein, das sich mit $Ni(CO)_4$ beladet, u. letzteres zers. man in auf 200° erhitzten Röhren, wobei sich Ni metallisch abscheidet u. CO regeneriert und in den Betrieb zurückgeführt wird, nachdem es zur Abscheidung von CO_2 über CaO gereinigt worden ist. Dieser von Langer in kleinem Mafsstabe installierte Prozefs soll einer Grofsanlage in Birmingham zum Muster dienen. Man erhält nach diesem Verf. ein reines, kompaktes Ni, das sich leicht zu Röhren, Kunstgegenständen etc. verarbeiten läfst; das Ni wird in erhitzten Formen niedergeschlagen. Der galvanoplastischen Vernickelung scheint durch das Verf. eine grofse Konkurrenz zu erwachsen. (J. Pharm. Chim. [5.] **27**. 575—78. London.) Hefelmann.

Charles H. Herty, *Gemischte Doppelhaloide von Blei und Kalium. Nachtrag.* (Vgl. **93**. I. 719.) Die Krystalle, welche entstehen, wenn abnehmende Mengen Jodblei bei zunehmendem Bromblei zu Bromkaliumlsgg. gegeben werden, wurden untersucht. Es zeigte sich, dafs bis zu einem gewissen Gehalt der Lsgg. an Jodblei sich

Krystalle von $KPbBr_3.H_2O$ ausscheiden, in denen ein Teil des Broms durch Jod ersetzt war. Bei weiterer Verringerung des Jods in der Lsg. gingen nur Spuren davon in die Krystalle über, und diese hatten die Zus. $K_2PbBr_4.H_2O$. Sie bildeten sich auch, wenn kein Jodblei in der Lsg. vorhanden war; neben ihnen fanden sich aber auch prismatische Krystalle der Zus. $KPbBr_3.H_2O$. (Vgl. WELLS 93. I. 465.) (Amer. Chem. J. **15**. 357—59. Mai. Univ. of Georgia 17/3.) BODLÄNDER.

Edgar F. Smith und **Vickers Oberholtzer**, *Die Einwirkung gasförmiger Haloidsäuren auf Molybdänsäure.* Die Wolframsäure des Handels enthält oft grofse Mengen *Molybdänsäure*, die sich durch Überleiten eines Stromes *Chlorwasserstoff* in Form der Verbindung $MoO_3.2HCl$ abdestillieren läfst (vergl. PÉCHARD, **92**. I. 413). Wolframsäure geht dabei nicht über. Leitet man *Bromwasserstoff* bei 200° über Molybdänsäure, so entsteht ein festes u. ein flüchtigeres flüssiges Sublimat. Ersteres hat eine dem Kaliumpermanganat ähnliche Farbe und läfst sich in einem Strom trockener CO_2 umsublimieren. Es bildet grofse, quadratische, doppeltbrechende Tafeln und hat die Zus. $Mo_2O_3Br_4$ gleich $MoO_2Br_2.MoOBr_2$. Die Fl. erstarrt in der Kälte und im Vakuum in langen, gelben Nadeln der Zus. $Mo_2O_3.3HBr$ gleich $Mo(OH)_3Br_3$. Beim Überleiten von *Jodwasserstoff* über Molybdänsäure entsteht eine hellviolette, nicht flüchtige Verb., aus der beim Erhitzen im CO_2-Strome auf 200° beständig Jod entweicht. Es bleibt ein Rückstand von blauer Farbe, der die Zus. $Mo_4O_{10}.3H_2O$ besitzt. *Fluorwasserstoff* verwandelt, bei 300—400° über Molybdänsäure geleitet, dieselbe in eine flüchtige, feste, sehr hygroskopische Verb. von roter Farbe, der angenähert die Zus. $Mo_2O_3F_4 = MoO_2F_2.MoOF_4$ zukommt. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 18—28. Januar. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

Henri Moissan, *Darstellung einiger schwer schmelzbaren Metalle im elektrischen Ofen. 1. Wolfram.* Das Gemisch von Wolframsäure u. Kohle wird in einem Strome von 350 Ampère und 70 Volt erhitzt, wobei man nach kurzer Zeit einen metallischen Bodensatz erhält. Hat man verhältnismäfsig viel Säure genommen, so kann man sofort das reine Metall bekommen. Es ist aber vorzuziehen, anfangs ein schwach gekohltes Metall darzustellen u. dieses in einer zweiten Operation mit überschüssiger Wolframsäure zusammenzuschmelzen. Man erhält ein hartes, glänzendes Metall, D. 18,7. Ist der Kohlenstoff im Überschufs, so entstehen Schmelzen von wechselndem C-Gehalt (0,6—6,3%), die einen glänzenden Bruch haben und an der Luft beständig sind. Das Wolframmetall kann sehr grofse Mengen von Kohlenstoff aufnehmen. Wendet man bei der Darst. viel überschüssigen Kohlenstoff u. einen noch mächtigeren Strom von 1000 Ampère u. 70 Volt an, so erhält man eine Schmelze von 17,3—18,8% C. — 2. *Molybdän.* Man erhitzt durch Glühen des Ammoniaksalzes dargestellte Molybdänsäure mit Zuckerkohle in einem Strome von 350 Ampère und 70 Volt, und erhält ein sehr hartes, gekohltes Molybdän, das Glas und Stahl ritzt, einen glänzenden Bruch hat und sich an der Luft nicht ändert, D. 8,6. Der C-Gehalt stieg bis zu 10%. — 3. *Vanadium.* Die Darst. der Vanadiumschmelze bot unter allen die gröfsten Schwierigkeiten dar. Vf. ging aus von dem reinen Ammoniummetavanadat, das durch Glühen ein leicht schmelzbares, gelbbraunes Vanadiumoxyd lieferte. Setzte man dasselbe mit Kohle gemischt auf die Entfernung von einigen Zentimetern einem durch einen Strom von 350 Ampère und 70 Volt erzeugten Bogen aus, so fand keine Reduktion statt. Man mufste den Bogen in Berührung mit diesem Pulver überspringen u. den Vers. 20 Minuten lang dauern lassen und erhielt doch nur an der Oberfläche kleine Metallkörner von der Gröfse einer Linse. Erst mit einer Maschine von 150 Pferdekräften und dem dadurch erzeugten Strom von 1000 Ampère und 70 Volt wurde vollständige Reduktion erhalten. Es entsteht ein gekohltes Vanadium bis mit 25% C, D. 5,3. Es ist merkwürdig, dafs mit Erhöhung der Temperatur immer reicher carburierte Metalle entstehen, die sich in ihrer Zus. der anderer binärer Verbb. der Mineralchemie nähern. (C. r. **116**. 1225—27. [29/5.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

A. D. Herzfelder, *Über Substitution in der aliphatischen Reihe.* I. Nach dem bisher bekannten sollte aus Propylenchlorid Trichlorhydrin entstehen. Anscheinend entsteht das Chlorid $CH_3.CHCl.CHCl_2$, K. 132°, da es weder mit dem Trichlorhydrin, $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ — aus Allylchlorid und Chlor — noch mit dem Acetonchlorid, $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$, identisch ist. Das Chlorid, $CH_3.CHCl.CHCl_2$, K. 132°, entsteht stets bei der Chlorierung von Propylchlorid oder Propylenchlorid. — II. Brom und Eisen wandelt die Chloride von Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl und tertiärem Butyl in die entsprechenden Dibromide um, aus Isamylchlorid entsteht nur das Monobromid. Vgl. Meyer u. Kritschenko **93**. I. 83. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1257—61. 12/6. [18/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Wagner

Aurel Deszáthy, *Löslichkeitsbestimmungen von buttersaurem Barium u. Calcium.* Für die Bestimmungen diente der Apparat Fig. 25. In das durch doppeltdurchbohrten Stopfen *b* verschlossene Fläschchen *a* wurde das zu untersuchende Salz mit W. gegeben. Nach eingetretener Sättigung, die durch Schütteln des ganzen Apparates in einem Luftbade von konstanter Temperatur bewirkt wurde, wurde mittels des Rohres *c* nach geöffnetem Hahn *f* Luft auf die Fl. gepreſst und dadurch die Lsg. durch Rohr *d* bei geöffnetem Hahn *g* in die Glocke *h* gepreſst. Diese ist durch

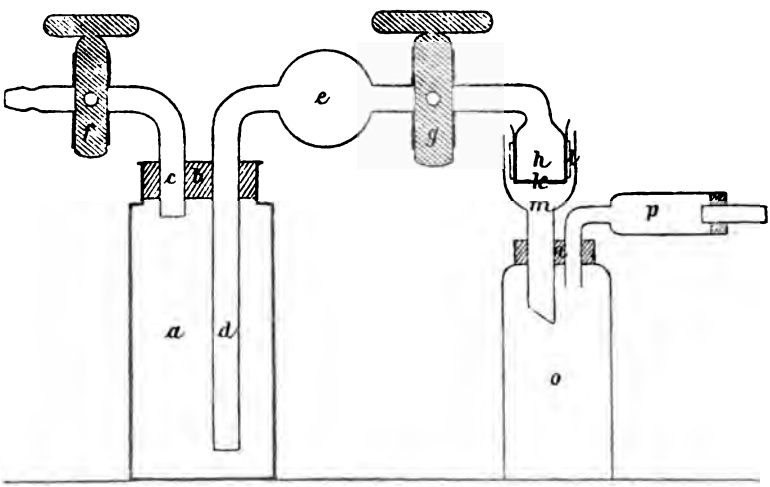


Fig. 25.

Leinwand und Filtrierpapier *k* mittels des Kautschukringes l. verschlossen. Die Fl., aus der sich die mitgerissenen Krystalle gröſstenteils in der Kugel *e* absetzen, filtriert durch *k* und gelangt durch den Trichter *m* in das Wägefläschchen *o*, welches durch den Stopfen *n* verschlossen ist, der das Chlorcalciumrohr *p* trägt. Man wägt das Glas *o*, nachdem man es mit einem Glasstopfen verschlossen hat, mit dem Chlorcalciumrohr, dessen Gewichtszunahme dem aus der Lsg. während der Operation verdampften W. entspricht und mit berücksichtigt werden muſs. Die Menge des gelösten Salzes wurde durch Eindampfen der Lsg. mit H_2SO_4 u. Wägung des Sulfats festgestellt.

Das Bariumbutyrat hat 2 Mol. Krystallwasser; trotzdem festgestellt wurde, daſs die Lsgg. immer mit dem Hydrat, $BaC_8H_{14}O_4 + 2H_2O$, gesättigt waren, beziehen sich die Angaben der in 100 g W. gelösten Menge Salz auf das wasserfreie Butyrat. Gleiches gilt für das mit 1 Mol. W. krystallisierende Calciumbutyrat.

100 g W. lösen von wasserfreien Salzen:

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Calciumbutyrat	20,31	19,05	17,97	17,07	16,35	15,81	15,44	15,34	15,34
Bariumbutyrat	37,42	36,65	36,12	35,85	35,82	36,44	37,68	39,58	42,13.

Die Löslichkeit des Calciumbutyrats nimmt oberhalb 80° wieder zu; eine bei 118° gesättigte Lsg. enthält ebenso viel Salz wie eine bei 17° gesättigte, nämlich 18,12 Tle. in 100 Tln. W. und eine bei 127° gesättigte Lsg. ebenso viel wie eine bei 3° gesättigte, nämlich 19,83 in 100 Tln. W. (Monatshefte f. Chemie **14**. 245—54. [13/4.*] Wien. Lab. v. LIEBEN.) BODLÄNDER.

A. Lidow, *Über die Fähigkeit der ungesättigten freien Fettsäuren, den Salpetrigsäurerest zu binden.* Anknüpfend an die Schluſsbemerkung seiner Arbeit im vorigen Jahre (**93**. I. 667) untersucht Verfasser die Einwirkung der salpetrigen Säure auf weniger gesättigte freie Fettsäuren, indem er ganz wie dort angegeben verfährt. Ein Teil der Säure wird nach der Bearbeitung in Wasser löslich, so daſs die Waschwässer intensiv gelb gefärbt sind. Das Prod. wird bei 100° im Luftbade getrocknet. Der Verseifungskoeffizient wächst, und zwar für *Leinölsäure* von 197,9 auf 215, für *Wallnuſsölsäure* von 207,4 auf 232,9. Die Jodzahl fällt von 169,6 auf 145,6, resp. von 146,7 auf 120,6. Die betreffenden Säuren werden also mehr gesättigt. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **24**. 101—2. [7/1.] [12/2.*].) WIHTOL.

A. Ghira, *Molekularvolum einiger Borverbindungen.* Die Namen der untersuchten Borverbindungen, ihre Molekulargewichte, ihre spezifischen Gewichte bei 0°, bezogen auf W. von +4° u. ihre Molekularvolume bei 0° giebt die folgende Tabelle:

	Molekulargewicht	D_0.	Molekularvolum
Triäthylborsäureäther	146	0,88633	164,72
Triisobutylborsäureäther	230	0,86437	266,09
Triisoamylborsäureäther	272	0,87112	312,24
Triallylborsäureäther	182	0,94209	193,19

Zwei Moleküle der genannten Borsäureäther entstehen durch Verb. von 1 Mol. Borsäureanhydrid mit 6 Mol. des A. unter Ausscheidung von 3 Mol. W. Addiert man also das Molekularvolum des Borsäureanhydrids u. von 6 Mol. des betreffenden A., und zieht man davon das Volum von 3 Mol. W. ab, so muſs man das doppelte Volum des Borsäureäthers erhalten. Das Molekularvolum des Borsäureanhydrids ist 37,84, das des Äthylalkohols 57,1, des Isobutylalkohols 90,69, des Isoamylalkohols 106,69, des Allylalkohols 66,68. Hieraus leitet sich nun folgende Tabelle ab, in der I das gefundene Molekularvolum bedeutet, II das nach der Formel: $\frac{\text{Vol. } B_2O_3 + 6 \text{ Vol. Alkohol} - 3 \text{ Vol. } H_2O}{2}$ berechnete Molekularvolum u. III die Differenz giebt zwischen der Summe der Molekularvolume von B_2O_3 und 6 Alkohol mit dem gefundenen Molekularvolum. Zur Abkürzung sind die Namen weggelassen, die Verbb. stehen in derselben Reihenfolge wie oben.

I	II	III
164,72	$^1/_2$ (37,84 + 342,60—54) = 163,22	380,44—329,44 = 51 (17 × 3)
266,09	$^1/_2$ (37,84 + 544,14—54) = 264,00	581,98—532,18 = 49,8 (16,6 × 3)
312,24	$^1/_2$ (37,84 + 640,14—54) = 311,94	677,98—624,48 = 53,5 (17,83 × 3)
193,19	$^1/_2$ (37,84 + 400,08—54) = 191,96	437,92—386,38 = 51,54(17,18 × 3)

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten kann als vollständig befriedigend bezeichnet werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] I. 358—61. [30/4.*].) SACHSSE.

Paul Herschmann, *Über Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons.* Bei der Reduktion von Methyläthylketon entsteht das Pinakon, $C_8H_{18}O_2$, welches zum Teil schon bei Zimmertemperatur krystallinisch erstarrt und durch fraktionierte Abkühlung in eine krystallisierte u. in eine flüssige Modifikation zerlegt wurde. K. des Gemenges beider war konstant 203°. Vermutlich sind bei der Reduktion die beiden nach ZELINSKI und KRAPIWIN (**93**. I. 383) stereoisomeren Modifikationen des *Pinakons des Methyläthylketons* entstanden. Bei Behandlung des krystallisierten Pinakons in der Kälte mit konz. H_2SO_4 unter steter Abkühlung entsteht nur ein *Pinakolin*, $C_8H_{16}O$, K. 148—153°. Bei Anwendung von verdünnteren Säuren und bei höherer Temperatur bildet sich daneben ein bei 130—135° sd. Prod. Das höher sd. Pinakolin gab bei der Oxydation mit H_2SO_4 und Kaliumpyrochromat *Dimethyläthylessigsäure* und *Essigsäure;* dem Pinakolin kommt also die Konstitution $C_2H_5(CH_3)_2C.CO.C_2H_5$ zu.

Das bei 130—135° sd. Prod. enthielt ein bei 132—139° sd. Pinakolin der Zus. $C_8H_{16}O$ u. daneben einen *Kohlenwasserstoff* der Zus. C_8H_{18}, welcher 4 Atome Brom addierte. Bei längerem Stehen an der Luft ging der KW-stoff, welcher eine angenehm riechende, leicht bewegliche Fl. vom K. 117—121° darstellte, unter Aufnahme von Sauerstoff in ein zähes, bei 200—230° sd. Öl der Zus. $C_8H_{14}O_2$ über. Das bei 132—139° sd. *Pinakolin* wurde von dem KW-stoff durch Behandlung mit Brom und Destillation getrennt. Dasselbe hat campherartigen Geruch und ist dem höher sd. Pinakolin isomer. Wahrscheinlich hat es die Konstitution $CH_3(C_2H_5)_2C.CO.CH_3$. Wenn dies der Fall war, mußte es bei der Oxydation Ameisensäure, CO_2 u. Diäthylmethylessigsäure bilden. Es gelang aber nur, den Nachweis der Entwicklung von CO_2 und der Bildung von Essigsäure zu führen; letztere kann durch weitergehende Oxydation der Diäthylmethylessigsäure entstanden sein. (Monatshefte f. Chemie **14**. 233—45. [13/4.*] Wien. Lab. von LIEBEN.) BODLÄNDER.

C. Scheibler, *Über die Einwirkung der Alkalien auf Betaïn.* Betaïn wurde mit NaOH geschmolzen und die Basen mit Phosphorwolframsäure isoliert. Es war lediglich Betaïn nachzuweisen, das bei nochmaligem Schmelzen mit Alkali wieder Trimethylamin liefert, trotzdem beim ersten Schmelzen mit überschüssigem Alkali die Trimethylaminentwicklung aufgehört hatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1330 bis 1331. 12/6. [1/6.].) WAGNER.

Bernhard Gmelin, *Leucin.* Auf Veranlassung HÜFNER's hat Vf. die Frage nach der Konstitution einiger natürlicher Leucine durch successiven Abbau derselben bis auf die ihnen zu Grunde liegende Capronsäure zu l. versucht. Von den Leucinen waren zwei tierischen Ursprungs aus Caseïn und aus dem Eiweifs des Hämoglobins durch Kochen mit HCl u. Zinnchlorür dargestellt, das dritte pflanzlichen Ursprungs aus Hefe dargestellt. Alle drei Präparate bildeten völlig weifse, atlasglänzende, fettig anzufühlende, leichte Blättchen, die, langsam erhitzt, ohne zu schmelzen, sublimierten. Die folgende Tabelle giebt die Löslichkeit dieser Leucine bei 19° und bei der Siedetemperatur K. der gesättigten Lsg. in W. Zur weiteren Abkürzung

deutet im folgenden Hf., Cas. und Hb. die Abstammung des Leucins aus Hefe, Caseïn und dem Eiweifs des Hämoglobins an.

Temp.	Hf.	Cas.	Hb.
19°	28,8	29	45,8
K.	15,9	14,3	18,7

Von 99%ig. A. brauchte Cas.-Leucin 1385 Teile bei 17° und 826 Teile bei der Siedetemperatur der gesättigten Lsg. Die Drehung der Leucine $[\alpha]_D$ war:

Hf.	Cas.	Hb.
17,45°	17,17°	14,31°

Die drei Leucine wurden dann durch Behandlung mit Natriumnitrit u. Schwefelsäure in die entsprechenden Oxysäuren umgewandelt. In allen Fällen stellte die Oxysäure eine weifse, harte, strahlig krystallinische M. dar, die in W. sehr leicht u. vollständig l. war. Der F. der Leucinsäuren aus Caseïn und Hefe lag bei 72,5°, während die Leucinsäure aus Hämoglobineiweifs schon bei 67° zu schmelzen anfing. $[\alpha]_D$ der drei Leucinsäuren wurde gefunden:

Hf.	Cas.	Hb.
−4,57°	−4,4°	−10,5°

Die Reduktion der Oxysäuren zu den Fettsäuren führte zu Isobutylessigsäure. Vergleicht man nun diese Resultate, so ergeben sich nicht unerhebliche Unterschiede. Während die aus Hefe u. Caseïn gewonnenen Leucine, bezw. Oxysäuren eine solche Übereinstimmung zeigen, dafs sie entschieden als identisch anzusehen sind, findet man bei dem Hb.-Leucin auffallende Abweichungen, am schärfsten bei der Löslichkeit des Leucins selbst, sowie bei dem Rotationsvermögen der Oxysäure. Durch den Nachweis, dafs allen drei Leucinen die Isobutylessigsäure zu Grunde liegt, ist die sogen. Kettenisomerie, die durch die verschiedene Konstitution der den Derivaten zu Grunde liegenden Fettsäure bedingt ist, ausgeschlossen. Auch die Stellungsisomerie, dadurch bewirkt, dafs die Amidogruppe bei einer bestimmten Capronsäure selbst wieder an verschiedenen C-Atomen sitzen kann, fällt nach dem Vf. als Erklärungsgrund für die an Leucinen verschiedenen Ursprungs beobachteten Unterschiede hinweg, und es bleibt nur noch als Ursache die physikalische Isomerie übrig, worunter eine verschiedene räumliche Anordnung der Atome, bezw. Atomgruppen um ein asymmetrisches C-Atom zu verstehen ist. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 21—42. 25/5. Tübingen. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

L. Balbiano und **G. Marchetti**, *Pyrazolverbindungen*. BALBIANO hat gezeigt (**89**. II. 78), dafs bei Einw. von Säurechloriden auf 1-Phenylpyrazol unter Abscheidung von HCl das Säureradikal für den Methinwasserstoff im Pyrazolkerne substituiert wird und Verbb. von Ketonnatur entstehen. Später hat SEVERINI (**92**. I. 136) die Stellung der substituierenden Gruppe ermittelt. Es erübrigte nun noch, zu zeigen, dafs auch die Pyrazole, die Imidwasserstoff enthalten, dieselbe Rk. mit den Säurechloriden geben können. Vff. versuchten zunächst, aus dem 3-5-Dimethylpyrazol mit Benzoylchlorid das Benzoylderivat nach der BAUMANN'schen Methode darzustellen. Dasselbe sollte dann im geschlossenen Rohre erwärmt werden, um festzustellen, ob die Umlagerung des Säureradikals erfolgte. Da sich indes das Benzoylderivat nicht isolieren liefs, so erhitzten Vff. das 3-5-Dimethylpyrazol mit überschüssigem Benzoylchlorid mehrere Stunden auf 250—260°. Das Prod. bestand unter diesen Verhältnissen aus dem *Dibenzoyl-3-5-dimethylpyrazol*, $C_{19}H_{16}N_2O_2$. Dasselbe bildet kleine, glänzende Prismen, unl. in W., wl. in k. A., l. in h. A. und Ä., F. 124—125,5°.

Die beiden Benzoyle haben verschiedene Reaktionsfähigkeit. Während das an den N gebundene Benzoyl leicht verseift wird, widersteht das an den C gebundene

der Verseifung. Man erhält auf diese Weise das *Benzoyl-3-5-dimethylpyrazol*, $C_6(CH_3)_2C_7H_5ON_2.2H_2O$, in langen, glänzenden Nadeln, die bei 59—60° schm. und sich durch Kali nicht verseifen lassen. Behandelt man die Lsg. des Benzoylderivates mit einer wss. ammoniakal. Silberlsg., so erhält man einen käsigen Nd. der Verb. $C_6(CH_3)_2C_7H_5ON_2Ag$. Die wasserhaltige Verb. verliert ihr W. im Vakuum über Schwefelsäure und verwandelt sich in eine amorphe M., die, in wss. A. gelöst und sich daraus wieder abscheidend, die 2 Mol. Krystallwasser und damit auch die ursprünglichen Eigenschaften wieder annimmt. Die Bildung der Silberverbindung und die Unveränderlichkeit gegen Kalilsg. zeigt, daſs der Verb. die nebenstehende Formel zukommt, indes war es unmöglich, ein Oxim oder ein Hydrazon zu erhalten.

1-Phenyl-3-5-diphenyl-4-benzoylpyrazol, $C_6(C_6H_5)_2C_7H_5ON_2C_6H_5$, wird durch Einw. von Benzoylchlorid auf Triphenylpyrazol erhalten und krystallisiert in schwach gelblichen, glänzenden Nadeln, die bei 172—173° schm. Mit einer alkoh. Kalilsg. gekocht, verändert es sich nicht. Auch von dieser Verb. lieſs sich weder Oxim, noch Hydrazon erhalten, zum Beweis, daſs die Natur der substituierenden Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit des CO ohne Einfluſs ist, und das Hindernis nur in der o-Stellung der substituierten Gruppe liegt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **2**. I. 398—403. [7/5.*].) SACHSSE.

A. Sabanejeff u. **I. Antuschewitsch**, *Kryoskopische Untersuchung des Karamels.* Die bisherigen Angaben über die beim Erhitzen von Rohrzucker resultierenden Prodd., so die von GELIS und GRAHAM, weisen Widersprüche auf, zu deren Aufklärung vorliegende Unterss. dienen. Vff. erwärmen Rohrzucker in der Porzellanschale im Luftbade auf 190—200°. Wird solches nur bis zu einem Verlust von 10% fortgesetzt, so bleibt der Gesamtrückstand l., bei weiterem Erwärmen resultiert ein mehr oder weniger unlösliches Prod. Dieses wird in wss. Lsg. durch 9—10, resp. 14 Tage dauernde Dialyse oder auch durch 3—5-malige Fällung mit A. gereinigt und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Es bildet schwarze Blätter, zum braunen Pulver zerreibbar, in W. ll., geschmacklos. Die Lsg. reagiert neutral oder schwach sauer. Die Beobachtung der Molekulardepression ergiebt M = 2700—2800. Die Analyse dieses Körpers, sowie seines Ba-Salzes führt zur Zus. $C_{72}H_{88}O_{16}$. Das *dialysierte Karamel* ist somit kein Kohlehydrat mehr, wie denn auch beim Erhitzen des Rohrzuckers ein Entweichen von CO_2 (beginnend bei 180°) neben H_2O konstatiert wurde. Die kryoskopischen Daten veranlassen Vff., obige Formel zu verfünffachen und folgenden Verlauf anzunehmen:

$$11(C_{12}H_{22}O_{11}) - 7CO_2 - 27H_2O = C_{195}H_{188}O_{80} \quad (M = 2970).$$

Die wss. Lsg. des dialysierten Karamels verändert sich beim Erwärmen oder durch Einfluſs des Lichtes im Sinne einer Hydrolyse, so daſs dann die Molekulardepression bedeutend gröſser gefunden wird, entsprechend M = 1766—826. Der entstehende Körper ist wahrscheinlich GELIS' *Karamelen*, $C_{36}H_{50}O_{25}$. Bei lange fortgesetzter Dialyse oder Stehenlassen im offenen Gefäſs tritt Dehydratation ein (Vf. findet M = 8189) infolge einer besonderen Art schleimigen Gärung; der entstehende gummiartige Körper entspricht dem *Karamel* von GRAHAM. (J. Russ. phys-chem. Ges. [1.] **25**. 23—31. 3/12. 92. [7/1.*].) WIHTOL.

Theodor Zettel, *Studien über Cyan.* Cyan scheint in Berührung mit verschiedenen Agenzien eine verschiedene Konstitution annehmen zu können. Durch Behandlung mit konz. wss. Lsg. verschiedener Säuren geht es in Oxamid über und verhält sich demnach wie ein Oxalsäurenitril. In der Kälte bleiben Lsgg. von Cyan, denen nur eine geringe Menge auch einer schwachen Säure oder eines sauren Salzes

zugesetzt wird, lange Zeit unzersetzt. Bei der Einw. von Alkalien auf Cyan entstehen Azulmsäure, Cyankalium, Kaliumisocyanat, Ammoniak und CO_2, aber keine Oxalsäure. In wss. Lsg. verhält sich Cyan, wie wenn es in beiden Formen, vorwiegend aber in derjenigen darin enthalten wäre, die ihm in alkal. Lsg. zukommt, da nur wenig Oxalsäure neben den Prodd. entsteht, die auch durch die Einw. von Alkalien gebildet werden. Bei der Reduktion von Cyan durch Zinn und HCl erhielt der Vf. kein Äthylendiamin. In einem Falle wurde bei der Einw. von Zink und Essigsäure auf Cyan *Oxamid* erhalten. (Monatshefte f. Chemie **14**. 223—32. [13/4.*]. Wien. Lab. von LIEBEN.) BODLÄNDER.

G. Carrara, *Polymeres Thiophosgen.* Bei der Beschreibung eines Polymeren des Thiophosgens, das sich durch Einw. von Sonnenlicht bildet, hat RATHKE dieses Polymere erst als Kondensationsprod. von 3 Mol. Thiophosgen, dann nur als Prod. von 2 Mol. betrachtet, womit die Formel $C_2S_2Cl_4$ oder die Formel eines Perchlordithioameisensäuremethyläthers, $Cl.CSS.CCl_3$, gegeben war. Trotz der Gründe, die RATHKE für seine Ansicht angeführt hat, hält Vf. die Formel noch nicht für bewiesen, u. er hat daher das Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege bestimmt. Aufserdem wurde das Brechungsvermögen im Vergleich mit flüssigem Thiophosgen u. mit Perchlormethylmercaptan bestimmt, um zu sehen, ob zwischen diesen Substanzen Beziehungen beständen, die die von RATHKE angegebene Konstitutionsformel bestätigen könnten.

Das kryoskopische Verhalten steht im Einklang mit der RATHKE'schen Formel und bestätigt, dafs die polymere Verb. die doppelte Molekulargröfse des flüssigen Thiophosgens hat. Trotzdem steht das optische Verhalten nicht im Einklang mit dieser Formel, obwohl man zugeben mufs, dafs keine Formel denkbar ist, die den Resultaten der optischen Verss. vollkommen entspricht, es sei denn, dafs man zu einer Formel mit geschlossener Kette griffe, weil bekanntlich in den Thiophenen der Schwefel ein beträchtlich geringeres Refraktionsvermögen hat, als in den Sulfiden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **2**. I. 421—25. [7/5.*].) SACHSSE.

Arthur Richardson, *Die Einwirkung von Licht auf Phenol.* Bei der Belichtung von reinem Phenol in Ggw. von W. und Luft bildet sich *Wasserstoffsuperoxyd.* Dasselbe wurde durch Titansäure nachgewiesen, welche mit reinem Phenol sich nicht gelb färbt, ferner durch Jodkaliumstärke und durch Chromsäure und Ä. Zur Ausführung letzterer Probe wurde das Phenol mit W. und Ä. geschüttelt, die obere Schicht abgehoben und die wss. Schicht mit Chromsäure und reinem Ä. behandelt. Gleichzeitig mit der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds findet Rotfärbung des Phenols statt (vergl. KOHN und FRYER, **93**. I. 695). Die Menge des Wasserstoffsuperoxyds und die Verfärbung des Phenols nimmt ab, wenn die Menge des W. zunimmt. Die roten Strahlen, welche Phenol nicht färben, bewirken auch keine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 415—16. Liverpool. Section. [3/5.*].) BODL.

G. Perrier, *Metallorganische Verbindungen der aromatischen Reihe* (vgl. S. 43). Chloraluminium verbindet sich auch mit Benzoylchlorid, wenn man dieses, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit frisch bereitetem Chloraluminium längere Zeit zum Sd. erhitzt. Beim Erkalten erhält man eine reichliche Krystallisation von farblosen Blättchen, die sich an der Luft leicht zers. und dann den Geruch nach Chlorbenzoyl verbreiten. Mit W. erhält man Chloraluminium, HCl und Benzoësäure, aus deren Mengenverhältnissen für die ursprüngliche Verb. die Formel $(C_6H_5COCl)_2Al_2Cl_6$ folgt. Erhitzt man am Rückflufskühler ein Gemisch von Diphenyl und $(C_6H_5COCl)_2Al_2Cl_6$, beide in CS_2 gelöst, so entwickelt sich HCl, und nach dem Erkalten erhält man prachtvolle, honiggelbe Krystalle, die sich mit W. zers. und dabei neben Chloraluminium einen festen, weifsen, bei 106° schm. Körper geben, der mit dem *p-Benzoyldiphenyl* von WOLF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2031) identisch ist. Die Krystalle haben die Zus. $(C_6H_5COC_6H_4.C_6H_5)_2Al_2Cl_6$. Erhitzt man Reten unter denselben Ver-

hältnissen, so erhält man eine Verbindung von *Benzoylreten* mit Chloraluminium, $(C_6H_5COC_{18}H_{17})_2Al_2Cl_6$, in Gestalt von roten Krystallen. Mit β-Naphtol und $(C_6H_5COCl)_2Al_2Cl_6$ erhält man die Verbindung von *Benzoyl-β-naphtol* mit Chloraluminium, $(C_6H_5COC_{10}H_7)_2Al_2Cl_6$.

Phtalylchlorid und Butyrylchlorid, in Schwefelkohlenstoff gelöst, scheinen sich mit Chloraluminium wie Benzoylchlorid zu verhalten, die Krystalle wurden indes nicht analysiert. (C. r. **116**. 1298—1300. [5/6.*].) SACHSSE.

Joh. Pinnow u. **G. Pistor**, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin.* (Vorl. Mitt.) Es entsteht das *Tetramethyldiamidoazoxybenzol*, für das F. 243° gefunden wurde, ferner eine Base $C_9H_{12}N_2O$, Blättchen aus warmem W., F. 108°, die einsäurig ist $(C_9H_{12}N_2O.HCl.HgCl_2$, Nadeln, F. 171°, $C_9H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_2OH$, F. 188°) und als *Formylderivat des p-Amidodimethylanilins*, $(CH_3)_2N.C_6H_4.NH.CO.H$, zu betrachten ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1313—15. 12/6. [29/5.] Berlin. II. Lab.) WAGNER.

F. Anderlini, *Einwirkung aromatischer o-Diamine auf einige Anhydride zweibasischer Säuren.* Über Kondensationsprodd. zwischen Bernsteinsäure, Succinylchlorid und Bernsteinsäureanhydrid mit m-Phenylendiamin und über die Einw. von Phtalsäureanhydrid auf einige aromatische Diamine hat BIEDERMANN (**76**. 22. 533) schon gearbeitet. Vf. hat seinerseits schon Verss. mitgeteilt über die Einw. von Diaminen auf Cantharidin (**92**. II. 979), das, wahrscheinlich fälschlich, als Anhydrid einer zweibasischen Säure angesehen wird. Zur weiteren Aufklärung der Sache hat nun Vf. Verss. über die Einw. von o-Phenylen- und o-Toluylendiamin auf die Anhydride von Bernsteinsäure, Maleïnsäure und Phtalsäure angestellt, wobei zur Vermeidung allzu heftiger Einw. Bzl. als Lösungsmittel angewandt wurde. Mischt man äquimolekulare Lsgg. der Basen u. Anhydride, so bilden sich sofort oder nach einigen Augenblicken Ndd. von Additionsprodd. Erwärmt man dieselben im Bzl., so verlieren sie unter 100° 1 Mol. H_2O und bilden Kondensationsprodukte nach der allgemeinen Formel $R<^{HN-CO}_{HN-CO}>R$. Einw. von o-Phenylendiamin auf Bernsteinsäureanhydrid. Das Additionsprod. $C_6H_4(NH_2)_2.C_4H_4O_3$ ist amorph und leicht veränderlich. Das Kondensationsprodukt, *o-Phenylensuccinyldiimid*, von der Formel $C_6H_4<^{NHCO}_{NHCO}>C_2H_4$ entsteht, wenn man das Additionsprod. mit absolutem A. oder einfacher mit Bzl. kocht u. dann zur Trockne destilliert. Es bleibt ein krystallinischer Rückstand, der bei 237° unter Zers. schm.

Einw. von o-Phenylendiamin auf Maleïnsäureanhydrid. Das Additionsprod. ist krystallinisch u. im Vergleich mit den anderen Verbb. beständig. Es wurde, um das Kondensationsprod. zu erhalten, mit absolutem A. erhitzt. Man erhält blafsgelbe Krystalle, die bei 240° unter Zers. schm. u. eine etwas komplizierte Zus. zu haben scheinen. Ein anderes Prod. schmilzt bei 168°. Die Analyse konnte wegen der geringen Menge noch nicht ausgeführt werden.

Einw. von o-Phenylendiamin auf Phtalsäureanhydrid. Das Additionsprodukt $C_{14}H_{12}O_3N_2$ konnte krystallisiert erhalten werden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 144—145°. Das Kondensationsprodukt, *o-Phenylenphtalyldiimid*, $C_6H_4<^{NH.CO}_{NH.CO}>C_6H_4$, entsteht durch Kochen des Additionsprod. mit absolutem A. am Rückflufskühler, unl. in W., wl. im sd. A., F. 278° unter Zers.

Einw. von o-Toluylendiamin auf Bernsteinsäureanhydrid. Das Additionsprod. $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2C_4H_4O_3$ ist in Äthyl- u. Methylalkohol äufserst l. u. läfst sich deshalb nicht krystallinisch erhalten. Destilliert man das Bzl., in dem sich die Verb. gebildet hat, zur Trockne, und erhitzt man den Rückstand einige Minuten

mit W. zum Sieden, so erhält man das Kondensationsprod., *o-Toluylensuccinyldiimid*, $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}NHCO\\NHCO\end{matrix}>C_2H_4$, weiße, perlmutterglänzende Schüppchen, l. in h. W., wl. in k. W., F. 185—186° unter Zers. Einw. von o-Toluylendiamin auf Maleïnsäureanhydrid. Das Additionsprod. ist $CH_3.C_6H_3(NH_2)_2C_4H_2O_3$. Das Kondensationsprod. konnte nicht isoliert werden. Einw. von o-Toluylendiamin auf Phtalsäureanhydrid. Das Additionsprod. $C_{15}H_{14}O_3N_2$ bildet weiße, mikroskopische Nadeln, das Kondensationsprod. bildet schwefelgelbe Krystalle ohne bestimmten F. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma. **2**. I. 425—33. [7/5.*].)

SACHSSE.

Th. Curtius, *Azoimid aus Hydrazinhydrat und salpetriger Säure.* Verd. Lsg. von Stickstoffwasserstoffsäure erhält man durch Einleiten der roten Gase aus HNO_3 und As_2O_3 in eiskalte verd. Hydrazinhydratlsg. oder durch Eintragen der blauen Lsg., die man durch Kondensation der roten Gase auf Eis erhält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1263. 12/6. [8/5.] Kiel. Univ.-Lab.)

WAGNER.

Th. Curtius, *Über Hippurylphenylbuxylen und eine neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure.* Wie primäre Amine sollten primäre Hydrazine sich nach:

$$R.N{:}NOH + NH_2.NHR = R.N{:}N.NH.NH.R + H_2O$$

mit Diazobenzol vereinigen, bekanntlich entsteht aus Phenylhydrazin Diazobenzolimid. Aus Hydrazinbenzoësäure und Diazobenzol, ebenso aber aus Diazobenzoësäure und Phenylhydrazin entstehen Azimidobenzoësäure und Anilin, sowie Diazobenzolimid und Amidobenzoësäure. Nimmt man als Zwischenprod. die Verbb.:

$$C_6H_4(COOH).N{:}N.NH.\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{N}}H.C_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_4(COOH).NH.\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{N}}H.N{:}N.C_6H_5,$$

so muſs jede dieser sowohl an der Stelle der Doppelbindung als an der durch den *Pfeil* bezeichneten Stelle spaltbar sein. Nimmt man gleiches für das hypothetische Zwischenprod. aus Anilin und Phenylhydrazin an, $C_6H_5.N{:}N.NH.\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{N}}H.C_6H_5$, so erhält man doch nur zwei Produkte, nämlich Anilin und Diazobenzolimid. Anders bei dem unsymmetrisch gebauten Zwischenprodukte aus Diamid und Diazobenzol, $C_6H_5.N{:}N.NH.\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{N}}H_2$, hier muſs Diazobenzolimid und NH_3 oder Anilin und Stickstoffwasserstoffsäure entstehen. Dies ist thatsächlich so, und zwar verläuft die Spaltung beim Pfeil als Hauptreaktion, da nur 1 H-Atom zum benachbarten Natron wandert, während bei der anderen Spaltung 2 H-Atome von verschiedenen N-Atomen zu einem dritten entfernteren wandern müssen. Vf. nennt die Kette mit vier N-Atomen in obigen Zwischenprodd. *Buxylen* und hat einen Buzylenabkömmling, das s-Phenylhippurylbuzylen, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH.N{:}N.C_6H_5$, aus Hippurylhydrazin und Diazobenzolsulfat isoliert, die Verb. spaltet in Diazohippuramid und Anilin oder in Hippuramid und Diazobenzolimid. Letzteres ist wieder Hauptreaktion. Andere Acidylhydrazine liefern nur die Spaltungsprodukte, das Buzylenderivat war nicht isolierbar.

In einer Nachschrift weist Vf. auf PECHMANN's (**93**. I. 95) Arbeit hin, wonach das Diazobenzol als Nitrosamin reagiere. Dann entstehen zwei Zwischenprodd.:

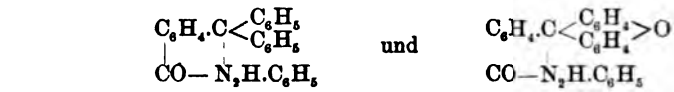
$$C_6H_5.N{:}N.NH.\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{N}}H_2, \text{ Hauptreaktion,}$$

und

$$C_6H_5.NH.\overset{\uparrow}{\underset{\downarrow}{N}}H{:}N.NH, \text{ Nebenreaktion.}$$

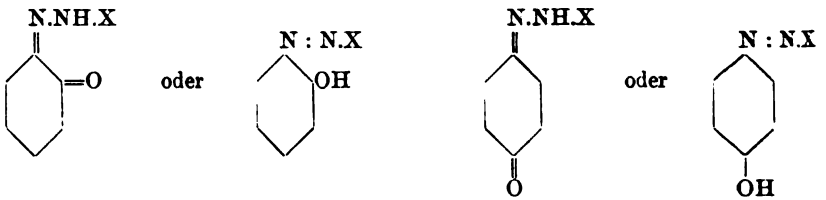
Die Spaltung erfolgte nur bei den Pfeilen, und bei der Nebenreaktion wanderte auch nur ein H-Atom, hätte aber einen weiteren Weg zurückzulegen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1263—71. 12/6. [18/5.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

Richard Meyer und **Erich Saul**, *Über das Verhalten des Phenylhydrazins zu Laktonen.* Während nach W. WISLICENUS (**87**. 488) Phtalid mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade ein Additionsprod. bildet, reagieren *Diphenylphtalid* u. *Fluoran* erst bei gelindem Kochen und bilden ein Kondensationsprod. $C_{26}H_{22}N_2O$, Prismen aus A., F. 230—231°, bezw. $C_{26}H_{18}N_2O_2$, Nadeln aus h. Xylol, F. 285—287°, denen die Konstitutionsformeln:



beigelegt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1271—76. 12/6. [25/5.] Braunschweig. Lab. f. anal. u. techn. Chem.) WAGNER.

R. Meldola und **F. B. Burls**, *Über eine m-Azoverbindung.* Während die Azoverbb. der o- und p-Reihe als Hydrazone oder als wirkliche Azoverbb. aufgefaßt werden können:



ist die Auffassung als Hydrazone für die Azoverbb. der m-Reihe nicht möglich, weil diese keine chinonartige Bindung besitzen können. Wenn die Konstitution der Azoverbb. der m-Reihe aufgeklärt wird, kann dadurch neues Licht auf die Konstitution der organischen Farbstoffe und den Zusammenhang der Farbe mit der Ggw. chinonartiger Bindungen geworfen werden. Für diese Unterss. waren nur solche Verbb. des Typus $C_6H_4.OH.N_2X$ ($OH : N_2X = 1 : 3$) geeignet, in welchen X ein unsubstituierter KW-stoffrest ist. Um zu einem solchen zu gelangen, wurde m-Amidophenol in Ggw. von HCl diazotiert und mit α-Naphtylamin in salzsaurer Lsg. kombiniert. Das Gemisch der beiden Lsgg. nahm allmählich eine tief violettrote Farbe an. Der durch Natriumacetat hervorgerufene Nd. hatte die Zus. des *m-Phenolazo-α-naphtylamins* u. krystallisiert in orangefarbenen, bei 196° schm. Nadeln. Die Lsgg. in allen Lösungsmitteln sind orange gefärbt. Der Farbstoff hat saure und basische Eigenschaften und ist mit Orangefarbe ll. in k. wss. Alkalilsgg. Die Lsgg. der Salze haben schön violette Färbung.

Wenn die Verb. die Hydrazonformel $C_6H_4(OH)NH.N : C_{10}H_6 : NH$ besitzt, muß man annehmen, daß sie in Ggw. von Säuren in die Azoverb. $C_6H_4(OH).N : N.C_{10}H_6.NH_2$, verwandelt wird, da das Molekül gegen Säuren basisch reagiert, und die Ggw. der NH_2-Gruppe durch die Leichtigkeit angezeigt wird, mit der sich der Körper diazotieren läßt. Das salzsaure Salz $HO.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6.NH_2.HCl.H_2O$ hat Bronzefarbe und giebt erst bei 110—120° sein Krystallwasser unter Übergang der Farbe in Dunkelgrün ab. Bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid giebt die Azoverb. ein Gemisch eines Mono- mit einem Diacetylderivat. Esteres ist in Alkalien l. u. bildet goldgelbe Tafeln vom F. 232—235°. Die Verb. hat wahrscheinlich die Zus. $HO.C_6H_3.N_2.C_{10}H_6.NH.C_2H_3O$; ihre Lsgg. in Alkalien haben stark färbende Eigenschaften. Auch die Diacetylverb., F. 226°, von der wahrscheinlichen Zus. $C_2H_3O.O.C_6H_4.N_2$

$C_{16}H_{11}NH.C_2H_3O$, hat goldgelbe Farbe, und ihre Lsgg. in Bzl. und A. färben Stoffe orangegelb. — Der Ersatz der Amidogruppe in der Azoverb. durch Wasserstoff ist bisher nicht gelungen. (London Chem. Soc. [4/5.*]; Chem. News **67**. 262—63. 2/6.)

BODLÄNDER.

W. V. Metcalf, *Über die Zersetzung von Diazoverbindungen.* V. *Über die Reaktion gewisser Alkohole mit p-Diazo-m-toluolsulfosäure.* Das von MÜLLER 1873 durch Reduktion des Bariumsalzes der o-Brom-m-toluolsulfosäure, Behandlung mit PCl_5 u. NH_3 dargestellte *m-Toluolsulfonamid* stimmt nicht mit dem Prod. in seinen Eigenschaften überein, welches v. PECHMANN 1874 durch Kochen von p-Diazo-m-toluolsulfosäure mit A. und Behandlung mit PCl_5 und NH_3 erhalten hatte. Der Grund schien in Verunreinigungen des letzteren Präparates zu liegen, und es wurde deshalb dasselbe von neuem dargestellt. Die Diazotierung von *p-Toluidin-m-sulfosäure* erfolgte am besten durch Behandlung der alkoholischen Suspension der Säure mit salpetriger Säure. Es ergab sich, daſs, wenn die Säure mit p-Toluidin-o-sulfosäure verunreinigt ist, letztere schwieriger diazotiert wird und dadurch eliminiert werden kann. Beim Kochen der *p-Diazo-m-toluolsulfosäure* mit A. findet nur zum Teil Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff, hauptsächlich aber durch Äthoxyl statt; die Äthoxylverb. gab bei Behandlung mit PCl_5 und darauf mit NH_3 das *p-Äthoxy-m-toluolsulfonamid*, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (m)\\SO_2NH_2\ (m)\\O.C_2H_5\ (p)\end{cases}$, F. 138—139°. Aus der Mutterlauge hiervon konnte kein reines *m-Toluolsulfonamid* erhalten werden, sondern ein schwer trennbares Gemisch desselben mit dem p-Äthoxyderivat desselben. Wahrscheinlich hat v. PECHMANN ein ähnliches Gemisch in Händen gehabt. Durch Oxydation des Äthoxyamids mit Permanganat in alkal. Lsg. wurde die *p-Äthoxy-m-sulfaminbenzoësäure* dargestellt, deren Bariumsalz, $C_{18}H_{20}O_{10}N_2S_2Ba.2H_2O$, analysiert wurde.

Um das Verhalten der Diazosulfosäure gegen andere Alkohole zu prüfen, wurde dieselbe mit *Methylalkohol* unter einem Überdruck von 450 mm bei 78° gekocht. Die entstehende Methoxyverb. gab mit PCl_5 das *p-Methoxy-m-toluolsulfochlorid*, $C_8H_9O_3SCl$, welches aus Bzl. in schönen, rhombischen Tafeln krystallisiert. Von der daraus durch Kochen mit W. dargestellten *p-Methoxy-m-toluolsulfosäure* wurden das Barium-, Calcium- und Bleisalz analysiert. Das Sulfonamid hat F. 180—181°, in den Mutterlaugen desselben fand sich etwas unreines *m-Toluolsulfonamid*, welches zwischen 94° und 108° schm. Durch Oxydation des Sulfonamids wurde *p-Methoxy-m-sulfaminbenzoësäure*, $C_6H_3\begin{cases}COOH\\SO_2NH_2\ (m)\\O.CH_3\ (p)\end{cases}$, bereitet, die zwischen 240—270° schm.; und ein mit 3 Mol. W. krystallisierendes Bariumsalz bildet. — Auch beim Kochen mit *Propylalkohol* wird in der Diazosulfosäure die Diazogruppe nur zum Teil durch Wasserstoff ersetzt, es entsteht durch Behandlung des Prod. der Rk. mit PCl_5 und darauf mit NH_3 das bei 126,5—128° schm. *p-Propoxy-m-toluolsulfonamid.*

Um die *Einwirkung des Druckes*, unter dem das Kochen der Diazoverb. mit dem A. stattfindet, auf die Art und Menge der entstehenden Produkte zu prüfen, wurde die p-Diazo-m-toluolsulfosäure in dem von REMSEN u. DASHIELL (**93**. I. 780) angegebenen Apparate mit Methylalkohol unter Überdrucken von 200, 400 u. 600 mm Quecksilber gekocht. Es ergab sich eine vermehrte Bildung der Methoxyverb. bei zunehmendem Drucke. (Amer. Chem. J. **15**. 301—20. Mai. JOHNS HOPKINS Univ.)

BODLÄNDER.

R. M. Parks, *Über die Zersetzung von Diazoverbindungen.* VI. *Die Einwirkung von Methylalkohol auf p-Diazo-o-toluolsulfosäure.* Beim Kochen von p-Diazo-

o-toluol-sulfosäure mit Methylalkohol unter halbem und ganzem Atmosphärendruck, sowie unter einem Überdruck von 200 mm Quecksilber entstand immer nur die *p-Methoxy-o-toluolsulfosäure*, und niemals findet in merklichen Mengen Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff statt. Die Menge der entstehenden Methoxyverb. scheint vom Druck unabhängig zu sein, während beim Kochen mit Äthylalkohol der Druck, resp. die Erhöhung vom K. des A. durch den Druck von Einfluſs auf die Rk. ist (vergl. REMSEN und DASHIELL, **93**. I. 780). Von der beim Kochen mit Methylalkohol entstandenen p-Methoxy-o-toluolsulfosäure krystallisieren die Salze des Ba, Ca, Mg, Zn, Na und K mit resp. 3, 4, 5, 6, $1^1/_2$ und 1 Mol. H_2O. Das Sulfochlorid ist ein schweres Öl, das daraus erhaltene Sulfonamid hat F. 151°. Die Diazosulfosäure ist mit der von LIMPRICHT und HEFFTER 1883 durch Diazotieren von p-Amido-o-toluolsulfinsäure und Zers. des Prod. mit Methylalkohol erhaltenen Oxymethyltoluolsulfosäure identisch.

Durch Behandlung mit Permanganat in alkal. Lsg. wurde das p-Methoxy-o-toluolsulfonamid in *p-Methoxybenzoësäuresulfinid*, $C_6H_3\begin{cases}CO\\SO_2NH\\OCH_3\end{cases}$, F. 271°, verwandelt, dessen durch Ersatz des Imidwasserstoffs gebildetes Bariumsalz mit 3 Mol. W. krystallisiert. Im Filtrat vom Sulfinid ist das saure Kaliumsalz der *p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3(CO_2H)(SO_3K)(OCH_3).H_2O$ enthalten. Die Säure wurde auch durch Oxydation des Kaliumsalzes der p-Methoxy-o-toluolsulfosäure gewonnen. Das saure Bariumsalz hat 4 Mol. W., die freie Säure schm. bei 104°, ihr Chlorid giebt mit NH_3 das bei 271° schm. Methoxybenzoësäuresulfinid. Die p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure ist mit der von ZERVAS aus Anissäure dargestellten Sulfanissäure identisch; sie giebt beim Schmelzen mit Ätzkali Resorcin und β-Resorcylsäure. (Amer. Chem. J. **15**. 320—37. Mai. JOHNS HOPKINS Univ.) BODLÄNDER.

Victor Meyer, *Über die Indoxazengruppe. I.* Indoxazenkörper entstehen bekanntlich aus o-halogensubstituierten Benzophenonoximen, auch aus o-Nitrobenzophenonoxim entsteht durch KHO unter Abspaltung von HNO_2 das Indoxazen, $C_6H_4<\overset{O}{\underset{C.C_6H_5}{>}}N$. II. Aus o-Brombenzoylameisensäure war Indoxazencarbonsäure nicht zu erhalten (**93**. I. 96), es entstand Salicylsäure. Auch das Oxim der o-Nitrobenzoylameisensäure giebt mit W. o-Nitrobenzonitril, beim K. mit Alkali Salicylsäure und mil Sodalsg. Salicylsäurenitril. Das unter CO_2-Abspaltung aus der Carbonsäure wohl zunächst entstehende Indoxazen lagert sich also zu Salicylsäurenitril um. — o-Chlornitrobenzaldoxim giebt mit Alkali glatt Nitrosalicylsäure, mit Sodalsg. nicht Nitroindoxazen, sondern das isomere *Nitril* der *Nitrosalicylsäure*, $C_6H_2(NO_2)(OH)CN$, gelbe Nadeln aus h. W., F. 190°, das auch aus Salicylnitril durch konz. HNO_2 in der Kälte entsteht. Rauch. HNO_2 bildet *Dinitrosalicylnitril*, $C_6H_2(NO_2)^{3.5}(OH)^2CN^1$, gelbe Tafeln aus h. W., F. 175°. — m- u. p-substituierte Benzophenone liefern keine Indoxazene. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1250—57. 12/6. [8/5.] Heidelberg. Univ.-Laboratorium.) WAGNER.

Frank H. Thorp, *Über das Verhalten der o-Benzoylbenzoësäure gegen Hydroxylamin.* In der Kälte oder beim Kochen in stark alkal. Lsg. entsteht das Oxim $C_{14}H_{11}O_3N$, Nadeln aus A., F. 159—160°, im Rohr entsteht Phtalanilsäure, nach:

$$C_6H_4<\overset{COOH}{C(C_6H_5):N.OH} \longrightarrow C_6H_4<\overset{COOH}{CO.NH.C_6H_5},$$

es tritt also BECKMANN'sche Umlagerung ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1261—63. 12/6. [18/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. Stanley Kipping und **W. J. Pope**, *Die Entstehung neuer halogenhaltiger Derivate des Camphers durch die Einwirkung von Wärme auf Sulfochloride.* Werden die von den Vff. (**93**. I. 534) beschriebenen Sulfochloride nur wenig über ihren F. erhitzt, so zersetzen sie sich unter Entwicklung von SO_2. So entsteht aus Campher-sulfochlorid ein *Chlorcampher* $C_{10}H_{15}OCl$, der sich aus k. verd. A. in dendritischen Aggregaten ausscheidet und bei 137—138° schm., daneben bildet sich bei der Zers. des Sulfochlorids ein noch nicht näher untersuchtes Öl. Erhitzt man Chlorcampher-sulfochlorid, so entsteht ein *Dichlorcampher*, $C_{10}H_{14}OCl_2$, der aus PAe. in langen, bei 118—119° schm. Prismen krystallisiert. Derselbe ist ebenso wie das Sulfochlorid, aus welchem es entsteht, rechtsdrehend, und $[\alpha]_D$ in Chloroformlösung ist 85°, also höher als die Drehung eines der bekannten Dichlorcampher. Der aus Bromcampher-sulfochlorid dargestellte *Chlorbromcampher* ist dem Dichlorcampher sehr ähnlich und hat F. 142—143°, $[\alpha]_D$ 104° in Chloroformlsg. Diese drei Campherderivate scheinen von den bekannten verschieden zu sein, und die weitere Verfolgung der angegebenen Rk. wird wichtige Aufklärungen geben. — ARMSTRONG und WYNNE haben beobachtet, daſs sich zahlreiche Sulfochloride des Naphtalins u. einiger chlorierter Toluole bei Erhitzung über ihren F. zersetzen, und dieselben wollen diese Rk. ebenfalls weiter studieren. (London Chem. Soc. [4/5.]; Chem. News **67**. 263—64. 2/6.) BODL.

Heinrich Mach, *Untersuchungen über Abietinsäure.* I. Mitteilung. Die Säure wurde aus mehreren Sorten Colophonium, teils durch Behandlung mit 70%igem A., teils durch Einleiten von HCl in die Lsg. des Kolophoniums in 95,5%igem A. dargestellt und durch dreifsigmaliges Umkrystallisieren aus 90%igem A. gereinigt. Die *Abietinsäure* wird dadurch rein weifs erhalten und hat den konstanten F. 153—154°; bei 148° beginnt Sinterung. Im Mittel aus 11 Analysen ergab sich ein Gehalt von 78,87% C und 9,84% H, woraus die Formel $C_{19}H_{28}O_2$ folgt (berechnet 79,16% C, 9,73% H). Mit dieser Formel stimmen auch die Molekulargewichtsbestimmungen überein, die nach der Siedemethode mit den Lsgg. der Säure in Eg. vorgenommen wurden und zu Zahlen führten, die zwischen 269 und 344 liegen (berechnet 288). Die Lsgg. in Bzl. hatten eine einem doppelt so grofsen Molekulargewicht entsprechende Siedepunktserhöhung. — Titrierung der Abietinsäure führte nicht zu übereinstimmenden Zahlen, weil der Neutralisationspunkt bei verschiedenen Indikatoren variierte. Durch Vermischen einer alkoh. Lsg. der Säure mit alkoh. Kalilsg., sowie beim Kochen einer alkoh. Lsg. der Säure mit Kaliumcarbonat wurde das nämliche bei 183° schm. Salz $C_{19}H_{27}NO_2.3C_{19}H_{28}O_2$ erhalten, welches in seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert. (Monatshefte f. Chemie **14**. 187—201. [16/3.*] Prag Lab. d. d. Univ.) BODLÄNDER.

Hugo Erdmann, *Die Konstitution der isomeren Naphtalinderivate.* III. *Allgemeines über Scheidung und Konstitution der isomeren Naphtalinverbindungen.* Noch schwieriger als bei den isomeren Substitutionsprodukten des Benzols gestaltet sich die Trennung bei den Derivaten des Naphtalins, von welchen ein Gemisch von Isomeren häufig ganz einheitlich erscheint. Die Auffindung neuer analytischer Methoden für die Naphtalinreihe war Hauptzweck der Fortsetzung der Studien (**88**. 1411. 1412) des Vf.

Eine direkte Scheidung indifferenter, isomerer Naphtalinderivate erscheint wegen der gegenseitigen Beeinflussung ihrer Löslichkeitsverhältnisse als unmöglich, und muſs man zur Trennung von den sauren und basischen Derivaten ausgehen. Qualitativ lassen sich, wenn auch schwierig, die schwach basischen Naphtylamine u. die schwach sauren Naphtole trennen; zur quantitativen Trennung isomerer Naphtalinabkömmlinge sind dagegen die stark sauren Sulfosäuren und besonders deren Salze mit Calcium, Natrium, Ammonium nötig.

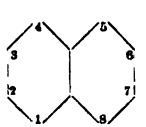
Direkt werden aus wässeriger Lsg. als wl. nur einige Salze ausgeschieden,

z. B. 1-nitronaphtalin-5-sulfosaures Calcium, 1-nitronaphtalin-6-sulfosaures Ammonium, 1-naphtylamin-8-sulfosaures Natrium, 1-naphtylamin-2-sulfosaures Calcium oder Natrium.

Fruchtbarer ist die Scheidung mittels absol. oder wss. A. und namentlich für Calcium- und Natriumsalze mittels *Methylalkohol*. Die Mehrzahl der naphtylaminsulfosauren Calciumsalze (auch die in absol. A. unl.) ist ll. in sd. Methylalkohol; ganz unl. sind darin 1-naphtylamin-6-sulfosaures Calcium, 1-naphtylamin-2-sulfosaures Calcium, u. werden diese daher aus Gemischen durch Extraktion mit Methylalkohol direkt rein isoliert. Für die meisten Sulfosäuren des Naphtalins (Naphtolsulfosäuren, Nitronaphtalinsulfosäuren, Chlornaphtalinsulfosäuren etc.) lassen sich wegen ihrer stark sauren Eigenschaften die Salze mit schwachen Basen zu analytischen Zwecken verwenden (ausgenommen: die schwächeren Naphtylamin- und Naphtylendiaminmonosulfosäuren). Die Sulfosäuren geben nach Vf. mit aromatischen einsäurigen und zweisäurigen Basen gut krystallisierende, meist in W., Essigsäure wl. Salze (XI. Abhandl.), wodurch sich ll. Sulfosäuren und auch Sulfinsäuren (XII. Abhandl.) von anorganischen Salzen trennen lassen.

Die Naphtolsulfosäuren bilden leicht saure, in Mineralsäuren wl. Salze (als K- oder Na-Salze abgeschieden). — Sulfosäuren ohne sehr reaktionsfähige Gruppe werden als Chloride getrennt, z. B. die Nitronaphtalin-α-sulfochloride von den Nitronaphtalin-β-sulfochloriden mittels Schwefelkohlenstoff (Cleve). Die Sulfochloride sind sehr reaktionsfähig, werden in wenigen Minuten in Ester, Amide übergeführt, liefern quantitativ die freien Säuren, lassen sich, z. B. die beiden isomeren Naphtalinsulfochloride, glatt nitrieren (VI. Abhandl.).

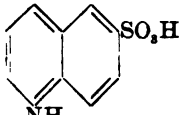
Hinsichtlich der Nomenklatur der Naphtalinderivate legt Vf. zur Bezeichnung der Isomeren das Gräbe'sche Schema:



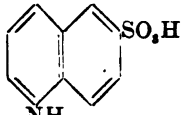
zu Grunde, wobei für die Disubstitutionsprodukte vier neue Vorsilben vorgeschlagen werden. Die Bezeichnungen sind: I. Für α-α-Verbb.: a. 1-4-Stellung, Para-Verb. — b. 1-5-Stellung, Ana-Verb. — c. 1-8-Stellung, Peri-Verb. — II. α-β-Verbb. a. 1-2-Stellung, Ortho-Verb. — b. 1-3-Stellung, Meta-Verb. — c. 1-6-Stellung, Epi-Verb. — d. 1-7-Stellung, Kata-Verb. — III. β-β-Verbb. a. 2-3-Stellung, Ortho-Verb. — b. 2-6-Stellung, Amphi-Verb. — c. 2-7-Stellung, Pros-Verb.

Wegen der Asymmetrie der Ortho-, Meta-, Epi- u. Kata-Stellung im Naphtalin müssen diese vier Reihen in je zwei Isomeren auftreten, u. werden nur bei gleichen Substituenten diese acht Isomeren paarweise zusammenfallen. Letzteres wurde bei beiden Katanaphtylaminsulfosäuren und beiden Epinaphtylaminsulfosäuren in Abhandl. VII nachgewiesen. Die 1-Naphtylamin-6-sulfosäure (Abhandl. IV und VIII) tritt in drei verschiedenen Formen auf, u. zeigt auch die analoge Episäure analoge Erscheinungen. Dafs asymmetrische disubstituierte Naphtalinderivate in drei einander sehr ähnlichen, stellungsgleichen Formen auftreten können, erscheint für die Erkenntnis der Konstitution des Naphtalins als ein wesentlicher Fortschritt. Unter Anwendung der von Kekulé für das Benzol benutzten dynamo-chemischen Betrachtungen auf die Erlenmeyer'sche Formel ergeben sich für die drei sehr ähnlichen geometrisch Isomeren der α-Naphtylaminkatasulfosäure folgende drei Formen:

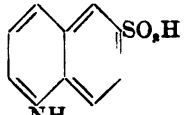
I



II



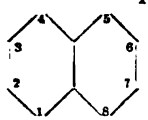
III



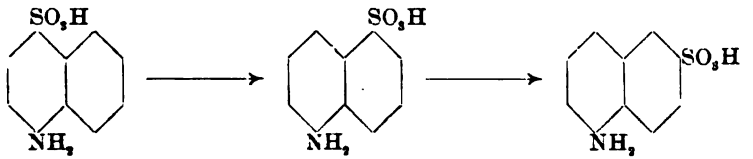
(Liebig's Ann. **275**. 184—91. 18/5. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Hugo Erdmann, *IV. Die Sulfurierung des α-Naphtylamins.* Beim Erhitzen (130°) von α-Naphtylamin mit englischer Schwefelsäure wird rasch die Naphtionsäure (1-Naphtylamin-4-sulfosäure) gebildet, welche aber beim längeren Erhitzen auf dieselbe Temperatur wieder bis auf einen kleinen Rest verschwindet. Die weitere Unters. ergab, dafs in dem Mafse, in welchem die 1-Naphtylamin-4-sulfosäure verschwindet, die 1-Naphtyl-5-sulfosäure als Hauptprod. auftritt; aber auch diese verschwindet wieder teilweise, so dafs sich schliefslich das Reaktionsprod. nicht unbeträchtlich mit der 1-Naphtylamin-6-sulfosäure anreichert.

In dem Naphtalinschema:



das Amid in die Stellung 1 gesetzt, ergiebt sich die Regel: Bei der Einwirkung konz. Schwefelsäure auf α-Naphtylamin tritt eine Sulfogruppe in Parastellung zum Amid und wandert dann im Sinne des Uhrzeigers weiter:



Die weitere Unters. ergab für diesen Reaktionsverlauf folgende Erklärung:

Die Bildung der Naphtionsäure ist ein umkehrbarer Prozefs, so dafs bei der Einw. von 95—96%ig. H_2SO_4 auf α-Naphtylamin bei 130°, die z. B. nach 20 Min. Reaktionsdauer in der Schmelze noch vorhandene geringe Menge freien α-Naphtylamins nicht mehr abnimmt, sondern im Gegenteil beim weiteren Erhitzen sich wieder vermehrt. In geringer Menge werden nun gewifs bei der Sulfurierung neben der Naphtionsäure die isomere 1-Naphtylamin-5-sulfosäure und in minimaler Menge die 1-Naphtylamin-6-sulfosäure gebildet; da aber nach Vf. die letztere in schwefelsaurer Lsg. gar nicht, und die 1-5-Säure hierbei nur schwer in α-Naphtylamin zurückverwandelt werden, so werden sich letztere beiden Säuren infolge beständiger Neusulfurierung in dem Mafse in der Schmelze anreichern, in welchem die Zers. der Naphtionsäure vorwärts schreitet.

Die Beständigkeit der 1-Naphtylamin-6-sulfosäure (1-Naphtylamin-μ-sulfosäure oder kurz μ-Säure) gegen das h. Schwefelsäuregemisch dürfte zur Reinigung derselben Verwertung finden, und gilt das Gleiche hinsichtlich der 1-Naphtylamin-5-sulfosäure behufs Befreiung von Spuren von Naphtionsäure.

In dem experimentellen Teil werden u. a. beschrieben:

a. μ-Naphtylaminsulfosäure (1-Naphtylamin-6-sulfosäure), $C_{10}H_9NSO_3$ mit $2H_2O$ (dicke Tafeln, durch Fällung aus konz. Lsg. mittels Salzsäure bei Ggw. von ll. Naphtylaminpolysulfosäuren) oder ohne Krystallwasser (weifse Nadeln aus h. alkal. Lsg. mittels HCl, resp. fast würfelförmig kleine Krystalle, resp. rhombische oder sechsseitige Blättchen), giebt schon in sehr verd. wss. Lsg. mit einem Tropfen Eisenchlorid kornblumenblaue Lsg., mit Tetrazodiphenyl ein blaustichiges, sehr säureempfindliches Congorot (alkalisch orangerot, sauer blau); Löslichkeit in W. bei 16° = 1 : 1000, bei 100° = 14 : 1000 (im Maximum); elektrolytische Leitfähigkeit $\varkappa$ = 0,0196.

Derivate derselben: 1. *Natriumsalz*, $C_{10}H_6.NH_2.SO_3Na + H_2O$, harte Krystallkrusten, ll. in W., wl. in absol. A. — 2. *Kaliumsalz* mit $1H_2O$, grofse, weifse Krystalle. — 3. *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6.NH_2.SO_3)_2Ca + 7H_2O$, stark glänzende Tafeln beim Verdunsten der Lsg. in der Kälte; ferner mit $2H_2O$, kleine, spröde Krystalle aus h. konz. wss. Lsg. beim Erkalten; ll. in W., swl. in A., Methylalkohol. — 4. *Diazoverbindung*, rötlichgraue, fast würfelförmige Kryställchen, reagiert sehr leicht mit

Phenolen, aromatischen Aminen oder Amidosulfosäuren in alkal. Lsg. oder auf Zusatz von Natriumacetat, giebt z. B. mit α-Naphtol bordeauxroten Farbstoff. — Der Konstitutionsnachweis der Säure geschah durch Überführung derselben in 1-6-Dichlornaphtalin (F. 47—48°).

b. *v-Naphtylaminsulfosäure*, seideglänzende Nadeln, wl. in k. W.; ll. in h. W. mit stark saurer Rk.; erhalten aus den salzsauren Mutterlaugen bei der Ausfällung der μ-Säure in sehr geringer Menge; ist vermutlich ein Derivat des β-Naphtylamins, welches in dem technischen α-Naphtylamin in kleiner Menge enthalten ist.

d. Von Disulfosäuren des α-Naphtylamins entsteht bei der Sulfurierung des α-Naphtylamins mit englischer Schwefelsäure bei 130° in namhafter Menge nur die DAHL'sche Säure Nr. III.

Hinsichtlich der Angaben von R. HIRSCH (**88**. 1307) über die Einw. von H_2SO_4 auf α-Naphtylamin ergiebt sich aus den Unterss. des Vfs., daſs HIRSCH die 1-Naphtylamin-5-sulfosäure völlig übersah, ferner daſs die von HIRSCH beschriebene α-Naphtylamin-δ-sulfosäure die 1-Naphtylamin-6-sulfosäure (μ-Säure) ist u. daher aus der Litteratur gestrichen werden muſs. (LIEBIG's Ann. **275**. 192—225. 18/5. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Hugo Erdmann, *V. Über das Verhalten von naphtionsaurem Kalium oder Natrium bei hoher Temperatur.* Nach LANDSHOFF und MEYER entsteht beim Erhitzen von naphthionsaurem Alkali auf 200—250° die isomere 1-Naphtylamin-2-sulfosäure (λ-Säure). Die Umlagerung ist nach Vf. keine glatte, indem zunächst die Sulfogruppe abgespalten wird, u. dann von neuem Sulfurierung eintritt. Neben der λ-Säure treten hierbei Disulfosäuren, Ammoniak u. Dinaphtylamin auf; auch schweflige Säure und Farbstoff, deren Menge jedoch durch Erhitzen von naphtionsaurem Kalium oder Natrium im Kohlensäurestrom verringert werden kann. Die Hauptreaktion dürfte nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$2H_2N.C_{10}H_6.SO_3K + H_2O = 2H_2N.C_{10}H_7 + O(SO_3K)_2,$$

Naphthionsaures Kalium

$$2H_2N.C_{10}H_7 + O(SO_3K)_2 = 2H_2N.C_{10}H_6.SO_3K + H_2O.$$

λ-saures Kalium

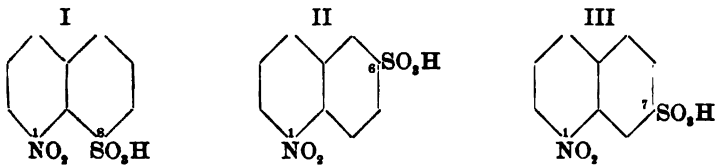
Die freie 1-Naphtylamin-2-sulfosäure (durchsichtige Spieſse, leicht rötlich werdend, elektrolytische Leitfähigkeit $\varkappa = 2{,}23$, daher zehnmal so stark, als die Naphthionsäure und überhaupt die stärkste aller isomeren α-Naphtylaminsulfosäuren, s. Abhandl. VIII) reduziert Goldchlorid selbst in groſser Verdünnung, giebt ein in weiſsen Rhomben und doppelkeulenförmigen Nadelbüscheln krystallisierendes *Kaliumsalz* u. ein wl. *Calciumsalz*, $C_{10}H_6N.SO_3ca$. (groſse Prismen aus h. W.). — Die rohe, 60 bis 70% reine Säure enthaltende λ-Säure krystallisiert in Blättchen. (LIEBIG's Ann. **275**. 225—30. 18/5. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Hugo Erdmann und **Carl Süvern**, *VI. Die isomeren Monosulfosäuren des α-Nitronaphtalins.* Von den drei α-Sulfosäuren des α-Nitronaphtalins sind das 1-5-Derivat (**88**. 1386) und das 1-4-Derivat (CLEVE) schon beschrieben, nicht aber bis jetzt die 1-8-Säure isoliert, obwohl sich diese als Hauptprod. der Einw. von HNO_3 auf α-Naphtalinsulfosäure bildet. Vff. erhielten diese 1-Nitronaphtalin-8-sulfosäure (Perinitronaphtalinsulfosäure) (I) $C_{10}H_6.NO_2.SO_3H + 3H_2O$ (F. 98° im Krystallwasser; strohgelbe, glänzende Nadeln; sll. in W., stark sauer; Geschmack bitter), durch Nitrieren von α-Naphtalinsulfosäurechlorid (F. 67°, grauweiſse Kryställchen) mit roter rauchender Salpetersäure bei niedriger Temperatur (—5° bis +3°), Überführen des so gewonnenen Nitrokörpers (hellgelbe Flocken) in den *Methylester* (s. u.) und Erhitzen dieses Esters mit der dreifachen Menge W. auf 130°. — Das rohe Nitroprod. enthielt neben dem Chlorid der neuen 1-Nitronaphtalin-8-sulfosäure noch das isomere 1-Nitro-

naphtalin-5-sulfochlorid, welche in einem geeigneten Extraktionsapparat (von Vffn. näher beschrieben) mittels Schwefelkohlenstoff getrennt wurden. Der Rückstand liefert durch zweimalige Krystallisation aus Chlf. das Chlorid der Periverb. (1-8-Verb.) in reinem Zustande.

Derivate der 1-Nitronaphtalin-8-sulfosäure: 1. Kalisalz, $C_{10}H_6.NO_2.SO_3K + H_2O$, asbestartige Nadeln; mit $2{,}5H_2O$, gelbe Blätter. — 2. Kalksalz, $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ca + 4{,}5H_2O$, gelbe Blättchen. — 3. Silbersalz, $C_{10}H_6(NO_2)(SO_3Ag)$, gelbe Nadeln, ll. in A. — 4. Chlorid, $C_{10}H_6NO_2SO_2Cl$ (Z. 161° unter Gasentwicklung, farblose Prismen aus Chlf.). — 4. Amid, $C_{10}H_6(NO_2)(SO_2NH_2)$ (F. 185°, weiße, seideglänzende, monokline Prismen). — 5. Methylester, $C_{10}H_6(NO_2)(SO_3CH_3)$ (F. 124°, weiße, durchsichtige Prismen aus Chlf., PAe.). — 6. Äthylester (F. 118°, farblose Prismen aus Chlf. mittels PAe.).

Die Nitrierung des β-Naphtalinsulfosäurechlorids mittels rauchender Salpetersäure (D. 1,475) in Kältemischung verläuft sehr glatt, dagegen erfordert die Extraktion des Prod. mittels CS_2 längere Zeit als bei der α-Verb.



Im Rückstande ist fast reines 1-Nitronaphtalin-7-sulfosäurechlorid (F. 167°, Prismen aus Eg.). Aus dem Schwefelkohlenstoff scheidet sich das Chlorid der 1-6-Nitrosäure aus.

Verbb.: 1. 1-Nitronaphtalin-6-sulfosäure (Epiverbb.) (II) (β-Säure von Cleve), erhalten durch Aufschließen des betr. Chlorids (s. o.) mit W. bei 130°. — 2. 1-Nitronaphtalin-7-sulfosäure (III) (ϑ-Säure von Cleve, **89**. I. 18), erhalten durch Erhitzen des betr. Chlorids (F. 167°, s. o.) mit W. (dreifache Menge) auf 130° in gelben Nadeln (ll.), giebt das Ammoniumsalz, $C_{10}H_6NO_2SO_3.NH_4$ (topasgelbe, rhombenförmige Tafeln aus W., farbl. Krystalle aus absol. A.) und ein Anilid (F. 172—173°, weiße Blättchen aus A.).

Am Schluß geben Vff. in Tabellenform eine Übersicht über den Gang der Nitrierung bei den Naphtalinsulfosäuren, eine Übersicht über die Eigenschaften der sechs bekannten Nitronaphtalinsulfosäuren und eine Tabelle über die Schmelzpunkte einiger Derivate. Alle Nitronaphtalinsulfosäuren haben einen intensiv bitteren und adstringierenden Geschmack, alle sind starke Säuren. (Liebig's Ann. **275**. 230—54. 18/5. Halle a/S. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Richard Meyer und **Erich Saul**, *Über das Hydrol des Xanthons*. Das *Xanhydrol* erhält man aus Xanthon mit NaOH und Zn-Staub, $O<\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.OH$, mkr. Nädelchen, F. etwa 122—124° (?), leicht oxydierbar. Beim Kochen mit Lg. entsteht aus je 2 Mol. unter Wasserabspaltung der Äther $O(C_6H_4)_2.CH.O.CH.(C_6H_4)_2.O$, der von Richter als Verb. von Xanthon mit Diphenylenmethanoxyd betrachtet wird. Richter erhielt die Verb. durch Reduktion von Xanthon mit Natriumamalgam und Krystallisieren aus Chlf., hierbei entsteht aber zunächst auch Xanthydrol, erst beim Umkrystallisieren bildet sich der Ä. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1276—79. 12/6. [25/5.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) Wagner.

N. P. Krawkow, *Verschiedenartige Chitine*. Aus den bisherigen Unterss. über die Chitine geht zwar hervor, daß sie N-haltige Körper sind und eine Kohlehydratgruppe enthalten, es bleibt aber die Frage offen, in welcher Form diese Kohlehydrat-

gruppe enthalten ist. Die Forschungen des Vfs. beziehen sich auf das Chitin vieler Krebse, Insekten, Myriapoden, Spinnen, Würmer und Cephalopoden. Chemisch reines Chitin wurde auf folgende Art dargestellt. Kalksalze enthaltende Chitingebilde wurden vorläufig mit schwacher HCl behandelt und darauf mit 20%iger Kalilauge gekocht. In Fällen, wo das Pigment nicht aufgelöst wurde, wurde die Entfärbung durch Bearbeitung mit Kaliumpermanganat, Kochen mit schwacher HCl und sorgfältigem Auswaschen mit W., A. und Ä. vollendet. Das so erhaltene farblose Chitin wurde getrocknet, fein zerrieben und vorsichtig in konz. Schwefelsäure unter starker Abkühlung gelöst. Die farblose Lsg. wurde darauf in der Kältemischung mit W. versetzt und der dadurch gefällte schneeweiſse Nd. abfiltriert und ausgewaschen.

Das Chitin unterscheidet sich von der Cellulose sehr scharf dadurch, daſs es in Kupferoxydammoniak vollkommen unl. ist, daſs es durch Säuren Glykosamin abspaltet, und daſs es keinen der Alkoholgärung fähigen Zucker liefert. Das Chitin ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +70,6$. Mit der Lsg. von Jod in Jodkalium färbt es sich braunrot, und diese Färbung zeigt bei Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorzink einen Umschlag in blau und violett. Durch Methyl- und Gentianviolett wird das Chitin rosa gefärbt. Die Farbenreaktionen des Chitins stellen es also vielmehr einem pathologischen Produkte, dem Amyloide, als der Cellulose nahe. Das Chitin verbindet sich so energisch mit Jod, daſs es dasselbe aus seinen Verbb. mit Kohlehydraten ausscheidet. Fügt man zu einer durch Jod blau gefärbten Stärkelsg. etwas Chitin hinzu, so wird dieselbe sofort entfärbt, wobei das Chitin braunrot wird. Dasselbe gilt auch für Glykogen- und Dextrinlsg.

Vf. hat nun die Jodreaktion zur Unters. der Chitingebilde verschiedener Tiere benutzt und beschreibt seine Beobachtungen. Es geht daraus hervor, daſs die Chitinsubstanzen nicht bei allen Tieren identisch sind. Nicht nur bei den zu verschiedenen Ordnungen gehörenden oder sogar ein und dieselbe Gattung bildenden Tieren, sondern auch bei einzelnen Individuen verhält sich das in verschiedenen Stadien seiner Entwicklung auftretende und in verschiedenen Teilen des Körpers vorkommende Chitin verschiedenartig zu Jod, und zwar ist diese Verteilung der Chitine keineswegs zufällig, sondern vielmehr streng bestimmt. Somit sieht man, daſs die Chitinsubstanzen sehr mannigfaltig sind, und daſs der Begriff Chitin nicht irgend einem chem. Individuum, sondern einer ganzen Reihe von Körpern entspricht, die eine umfangreiche Gruppe bilden, ähnlich den Proteïn- und Fettkörpern, Kohlehydraten etc.

Die Chitine sind nach dem Vf., der sich in dieser Beziehung SUNDWIK (81. 727) anschlieſst, als Amine verschiedener Kohlehydrate anzusehen, und man wird zwischen Cellulosechitin, Glykogenchitin etc. zu unterscheiden haben. Diese Kohlehydratderivate geben mit Jod ihren Stammsubstanzen sehr ähnliche Farbenreaktionen und können deshalb leicht mit diesen verwechselt werden. (Z. Biolog. **29.** 177—98. 16/6. Petersburg.) SACHSSE.

Pietro Biginelli, *Ein Isomeres des Fraxetins. β-Methyltrioxycumarin*, $C_6H(OH)_3<\begin{matrix}O\text{———}\\C(CH_3):CH\end{matrix}>CO$. Erwärmt man β-Methyltrimethoxylcumarin mit einem schwachen Überschuſs von Jodwasserstoff, so geht Jodmethyl über, und es scheidet sich eine gelbliche, krystallinische Substanz aus, die, aus A. umkrystallisiert, bei 244—246° schm. und sich an der Luft färbt. Wendet man bei der Darst. einen groſsen Überschuſs konz. HJ an, so entwickelt sich neben Jodmethyl auch CO_2, und man erhält eine andere Verb. in glänzenden, schwach bräunlich gefärbten Krystalltafeln, die bei 253—254° schm. und die Zus. $C_{19}H_{18}O_9$ haben. Die Konstitutionsformel ist wahrscheinlich die nebenstehende.

$$\begin{array}{l} C_6H(OH)_4C(CH_3).CH_2 \\ C_6H(OH)_3<\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ O\text{———}\end{matrix}>CO \end{array}$$

Methyläther der β-Methyltetroxymethylzimmtsäure, $C_6H(OCH_3)_4.C(CH_3)=CH.CO_2.CH_3$, durch Erwärmen von β-Methyltrioxymethylcumarin

mit methylalkoh. Kalilsg. und Jodmethyl dargestellt, wird in zwei verschiedenen Formen erhalten, F. 77,5—78° und F. 68°. Aus diesen Äthern entstehen durch Verseifung die beiden *β-Methyltetroxymethylzimmtsäuren*, F. 148—149°, aus dem Ä. F. 77,5—78° und F. 132—133°, aus dem Ä. F. 68°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 2. I. 361—66. [30/4.*].) SACHSSE.

F. W. Richardson, *Seide, ihre chemische Konstitution und ihre Bestimmung in Geweben.* Durch Behandlung mit k. H_2SO_4 wird die Seide nicht verkohlt, sondern, ohne eine wesentliche Veränderung zu erleiden, gelöst. Nach Verdünnung mit W. wurde die Fl. gekocht, mit Kalk neutralisiert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Es wurden so 15% Glykokoll, Leucin und Tyrosin erhalten und 85% einer leimähnlichen Substanz. — Die meisten Verss. wurden mit *Fibroin* angestellt, welches aus *Tussurseide* durch Entziehung des Gummis mittels 2%iger Kalilauge bereitet wurde. Das Fibroin aus Tussurseide gab beim Kochen mit alkoh. Kalilauge ein NH_3 enthaltendes Destillat. Der Destillationsrückstand wurde mit H_2SO_4 neutralisiert, vom Kaliumsulfat filtriert, eingedampft und mit absolutem A. extrahiert. Es ging in den A. ein Kalisalz der Zus. $K_8C_{42}H_{66}N_9O_{21}$ über. Die Menge des NH_3 im Destillat entspricht der Ggw. von 0,44% NH_2 im Fibroin. Der Vf. nimmt an, daſs das Kalisalz die Konstitution $C_{35}H_{47}O_9(NH_2)_9(CO.OH)(CO.OK)_8$ besitzt. Daſs noch eine freie Carboxylgruppe in dem Kaliumsalz enthalten ist, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daſs dasselbe beim längeren Kochen die entsprechende Menge Kalium aufnimmt.

Andere Ergebnisse hatten Verss. mit der Seide des Maulbeerspinners. Während sich von dem Fibroin der Tussurseide nur 42% in alkoh. Kalilauge lösten, und 58% in Form einer leimartigen M. zurückblieben, gingen von dem Fibroin der Maulbeerseide 86% in Lsg., 14% blieben in Form eines grauen, in W. und A. unl. Pulvers zurück. In das Destillat ging eine 2,08% NH_2 entsprechende Menge NH_3 über; dies spricht für die Ggw. geringer Mengen eines Säureamids im Fibroin, das etwa nach Art des Acetamids in Essigsäure und NH_3 zerfällt. Es fand sich in dem Prod. der Einw. des alkoh. Kalis eine dem NH_3 äquivalente Menge Essigsäure, so daſs man annehmen muſs, daſs sich durch das alkoh. Kali aus Fibroin 7,67% *Acetamid* abgespalten hatten. Die Zus. des Fibroins entsprach der Formel $C_{80}H_{94}N_{18}O_{25}$, die Zus. des aus demselben neben Essigsäure und NH_3 entstehenden Kalisalzes der Formel $K_8C_{18}H_{27}N_5O_8$, welche sich vielleicht auflösen läſst in die Konstitutionsformel $C_{14}H_{16}(CO.OK)_3(CO.OH)(NH_2)_5$. — Das Kaliumsalz aus Tussurseide absorbiert 46% Jod; eine Acetylzahl ergab Fibroin nicht. — Der Vf. nimmt an, daſs die Formel des Fibrins ist $x<^{NH.CO}_{CO.NH}>$, wo x einen KW-stoffrest bedeutet. Durch die Einw. von Kalilauge zerfällt es in 2 Moleküle $x<^{NH_2}_{CO.OK}$.

Zur Trennung der Seide von Baumwolle und Wolle eignet sich am besten eine ammoniakalische Lsg. von Nickeloxyd. Dieselbe wird hergestellt, indem man das Nickeloxyd aus 25 g des krystallisierten Sulfats durch Kalilauge fällt, mit W. auswäscht und mit 125 ccm W. und 125 ccm NH_3-Fl., D. 0,86° in Lsg. bringt. Eine solche Fl. l. Seide schon in der Kälte leicht auf, während sie nur 0,45% Baumwolle und 0,33% Wolle bei einer Einw. von 2 Minuten aufnimmt. Wenn, wie in einem Plüsch die verschiedenen Fasern eng gemischt sind, ist eine längere Einw. der Nickellsg. nötig, um alle Seide auszuziehen; in einem solchen Falle empfiehlt sich mehr die Anwendung einer sd. Lsg. von basischem Chlorzink, D. 1,72, die die Seide schnell l. Bei losen Gemischen von Seide mit Wolle eignet sich die Nickellsg. besser, weil sie die Wolle weniger angreift als Chlorzink. Schlechte Resultate ergab die Behandlung mit alkal. Kupferlsg. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 426—31. Yorkshire Section. [1/5.*].) BODLÄNDER.

A. Sabanejeff, *Über das Molekulargewicht der Albumose und des Peptons aus Eieralbumin.* Vf. verarbeitet käufliches Hühnereiweifs. Dasselbe wird gekocht, zerrieben und mit Hilfe von Pepsin in verd. HCl gelöst; nach dem Neutralisieren mit Soda wird das Pepton filtriert, bei 35° getrocknet und zu Pulver zerrieben. Vf. trennt nach KÜHNE und NEUMEISTER die Albumose vom Pepton, indem er erstere durch eine konz. Lsg. von Ammoniumsulfat fällt, jedoch unter Vermeidung von Temperaturen über 10°. Die Albumose wird dann gelöst, und werden durch Fällen mit Mineralsalzen *Dys-*, *Hetero-* und *Protalbumose* von der gelöst bleibenden *Deuteroalbumose* geschieden, und die erhaltenen Produkte dialysiert. Durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung wird das Molekulargewicht bestimmt. Während der Koeffizient der Molekulardepression für die Albumose bei verschiedener Konzentration ziemlich konstant bleibt, wird für das Pepton als einen Körper mit kleinerem Molekulargewicht ziemliche Veränderlichkeit beobachtet. — Die *Protalbumose* steht ihrem Molekulargewicht nach der *Deuteroalbumose* nahe, für welche Vf. das Molekulargewicht annähernd = 3200 findet, bei 2 At. Schwefel pro Molekül. Die im *Pepton* bei der Analyse gefundene, wechselnde, geringe Menge Schwefel schreibt Vf. Verunreinigungen zu; das Molekulargewicht desselben ist kleiner als 400. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 11—23. 3/12. 92. [7/1.*].) WIHTOL.

I. W. Jegorow, *Über Weizendiastase.* Der Auszug mit 30%ig. A. aus Weizenmalz wird mit absol. A. fraktioniert gefällt und so aus 3500 g Weizen 4 g Diastase, = 0,11%, als schwach gelblich weifses Pulver erhalten. Die Zus. ist im Mittel: H 6,78%, C 40,24%, N 4,7%, S 0,7%, P 1,45%, Asche 4,6% (K, Mg, Ca, P_2O_5). Berechnet auf aschefreie Diastase: H 7,1%, C 42,18%, N 4,93%, S 0,74%. Rk. der Diastase schwach alkal., der Asche schwach sauer. Giebt mit Guajactinktur u. Wasserstoffsuperoxyd eine dunkelblaue Färbung; quillt mit W. zur opalisierenden Fl., 75% A. und halbgesättigte Lsg. von NaCl ziehen Diastase aus Kleber nicht aus. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 80—83. [7/1.] [12/2.*].) WIHTOL.

I. W. Jegorow, *Über die künstliche Diastase von Reychler.* REYCHLER (**89**. I. 521) glaubt, durch Behandeln von Kleber mit HCl, P_2O_5, Essigs., Ameisens. und Milchs., sowie einer Lsg. von KH_2PO_4 bei 40—50° künstliche Diastase erhalten zu haben. LINTNER u. ECKARDT dagegen führen die erhöhte zuckerbildende Wirkung nur darauf zurück, dafs durch mechanischen Einflufs der betr. S. die Zähigkeit des Klebers vermindert worden sei. In einer Reihe von Verss. betreffs der Wirkung des Klebers in mehr oder minder fein verteilter Form auf lösl. Stärke, mit und ohne Essigs., resp. KH_2PO_4, bestätigt Vf. die von LINTNER und ECKARDT gemachten Einwände. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 83—86. [7/1.] [12/2.*] Moskau. Techn. Univ.-Lab.) WIHTOL.

N. N. Ljubawin, *Zu den Abhandlungen Jegorow's über die Diastase.* Vf. teilt mit, dafs auf seine Veranlassung schon früher SSINJUSCHIN die Angabe REYCHLER's (**89**. I. 521) prüfte, und zwar unter Anwendung von Stärkekleister. Er kam zum gleichen Resultat, wie JEGOROW. — Betreffs der Analyse der Weizendiastase von JEGOROW (vorstehendes Referat) lenkt Vf. die Aufmerksamkeit auf den Gehalt an Phosphor, den er, nach der verschiedenen Rk. der Diastase und ihrer Asche, als in der Diastase organ. gebunden annimmt. Da der Gehalt an C, H und S in der Diastase der Verteilung dieser Elemente in den Nucleïnen nahe kommt, dürfte die Bildung der Diastase aus letzteren anzunehmen sein. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 86—90. 7/1. [12/2.*].) WIHTOL.

G. Bouchardat, *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalol.* Durch Einw. des Anhydrids auf Licareol, das MORIN aus dem Öle von Licari kanali dargestellt hat, hat BARBIER (Seite 58) Äther erhalten, durch deren Verseifung ein vom Licareol

verschiedener A., Licarhodol, entstand. Vf. ist zu denselben Resultaten gekommen, indem er vom *Linalol* oder *Licareol* ausging, das er aus dem äther. Öle von Lavandula spica ausgezogen hat. Das Linalol giebt bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur den entsprechenden Äther, der das ursprüngliche Linalol regeneriert. Sobald die Temperatur auf 100—120° steigt, verschwindet das Rotationsvermögen, und es entsteht ein neuer Essigäther, der von einem neuen A. abstammt. Dieser Ä. kann leicht in den KW-stoff $C_{20}H_{16}$ umgewandelt werden, er sd. bei 120 bis 125° unter 2,5 cm Druck, D_0. 0,9377—0,9467, von angenehmem Geruch, der an das Öl von Lavandula vera erinnert. Mit Kali verseift, giebt der Ä. die Verb. $C_{20}H_{18}O_2$, K. 226—231°, optisch inaktiv, D_0. 0,9061. Die Verb. $C_{20}H_{18}O_2$ nimmt 4 Atome Brom auf, hat einen angenehmen Geruch nach Rosen, u. giebt das inaktive Dichlorhydrat, $C_{20}H_{18}Cl_2$. Die Verb. $C_{20}H_{18}O_2$ ist identisch mit dem Geraniol. (C. r. **116**. 1253—55. [29/5.*].) SACHSSE.

Americo Andreocci, *Reduktion des Santonins.* Das Santonin verwandelt sich vollständig in Santonsäure, wenn man es bei Ggw. von Zinn kalt in einer salzsauren Lsg. von Zinnchlorür löst. Hierbei bilden sich keine anderen Substanzen, und die Santonsäure braucht bloſs mit W. ausgewaschen zu werden, um sie mit ihrem richtigen F. zu erhalten. Wenn man aber die salzsaure Zinnchlorürlsg. mit Zinn und Santonin erwärmt, so erhält man unreine Santonsäure, wobei ein Öl und etwas CO_2 übergeht. Das Öl besteht aus einem KW-stoff, der bei 247° sd. und die Zus. $C_{15}H_{24}$ hat. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **2**. I. 376. [30/4.*].) SACHSSE.

Guido Goldschmiedt u. **Franz v. Hemmelmayr**, *Über das Scoparin. I. Abhandlung.* Dem in den wss. Auszügen von Spartium scoparium enthaltenen Scoparin wurde von seinem Entdecker STENHOUSE 1851 die Formel $C_{21}H_{22}O_{10}$ zugeschrieben. Zur Darstellung desselben wurde Rohscoparin aus h. W. umkrystallisiert. Die Lsg. erstarrte zu einer Gallerte, die von der Fl. abgepreſst u. in h. W. gelöst wurde; das Filtrat giebt wieder eine Gallerte. Diese wurde getrocknet u. mit 95%igem A. gekocht, wobei nur ein Teil in Lsg. geht, während der Rest sich in eine schwer l. Modifikation verwandelt. Die Lsg. liefert beim Eindampfen Krystalle. Der in A. unl. Teil wurde in Kalilauge gelöst, durch Essigsäure ausgefällt u. aus 70%igem A. umkrystallisiert. Man erhält nach öfterer Wiederholung der Reinigung gelbliche, seidenglänzende, verfilzte, sehr zarte Nädelchen, die bei 202—219° unter Zers. schmelzen. Das bei 100° getrocknete Präparat führte bei den Analysen zu der Zus. C_2H_2O; die kryoskopisch ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung in Phenollsg. ergab die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$. Die wasserhaltige Substanz enthält $4^1/_2$—5 Moll. Krystallw. Das Scoparin ist in h. W. sll., in verd. A. leichter l. als in abs. A., in Ä., Chlf. u. CS_2 unl. Durch Eisenchlorid wird die Lsg. violettbraun bis dunkelbraun gefärbt. FEHLING'sche Lsg. u. ammoniakalische Silberlsg. werden reduziert.

Eine Titrierung des Scoparins mit Alkalien war nicht möglich, weil sich Scoparin in Alkalien mit tiefgelber Farbe l., die die Färbung von Indikatoren verdeckt. Carbonate werden durch Scoparin zers., und die aus Bariumcarbonat ausgetriebene Menge CO_2 entsprach dem Ersatz eines Wasserstoffatomes im Scoparin durch ein einwertiges Metall; das nicht krystallisierte Bariumsalz hat die Formel $(C_{20}H_{19}O_{10})_2$ Ba + $2H_2O$. Die Methoxylbestimmung ergab die Ggw. einer Methoxylgruppe; die amorphe, bei der Ggw. von HJ entstehende Substanz scheint die Formel $C_{19}H_{14}O_8$ zu besitzen, also unter Abspaltung von Methyl u. W. aus dem Scoparin entstanden zu sein. Der Körper giebt mit Eisenchlorid in alkoh. Lsg. intensiv smaragdgrüne Färbung, schm., unter W. erhitzt, ohne sich zu lösen, l. sich in Alkalien mit intensiv orangegelber Farbe und reduziert schon in der Kälte FEHLING'sche u. ammoniakalische Silberlsg. Durch Acetylierung wurde das gut krystallisierende, farblose *Monoacetylscoparin*, F. 230—236°, erhalten. Dasselbe hat die nämliche empirische Zus.

wie das Scoparin, entsprechend dessen einfachster Formel C_9H_9O, und enthält, wie die Verseifung ergab, eine Acetylgruppe, besitzt also die Formel $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_3O)$. Das Prod. ist in Alkalien nicht l., und seine Lsg. in A. wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — Durch Behandlung von Scoparin mit so viel Kaliumhydroxyd u. Jodäthyl, dafs die Bildung eines Hexaäthylderivates hätte erfolgen können, entstand eine krystallisierte, bei 272° schm. *Monoäthylverb.*, $C_{20}H_{19}O_{10}(C_2H_5)$, welche in W. u. Natriumcarbonatlsg. wl. ist, sich aber in Kalilauge schon in der Kälte mit gelber Farbe löst. Ob Scoparin mehr als eine Hydroxylgruppe enthält, bleibt hiernach unentschieden.

Die bei der Behandlung von Scoparin mit fast absolutem A. entstehende wl. anscheinend allotropische Substanz hat dieselbe Zus. wie das l. Scoparin und besitzt demnach gleichfalls die Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$ oder ein Vielfaches derselben. — Durch Behandlung von Scoparin mit verd. H_2SO_4 konnte kein Zucker aus demselben abgespalten werden; das Scoparin ist demnach kein Glykosid. Beim Erwärmen der Lsg. des Scoparins in 20%iger oder 10%iger H_2SO_4 scheidet sich ein schweres, bräunlichgelbes, bei 260—270° schm. Pulver von der Zus. $C_{20}H_{16}O_8 + 2^1/_2H_2O$ aus. Die Substanz ist in A., Ä., Bzl. und Chlf. wl., giebt mit Eisenchlorid dieselbe Rk. wie Scoparin, wirkt reduzierend und l. sich in Alkalien und Alkalicarbonaten leicht mit gelber Farbe. (Monatshefte f. Chemie **14**. 202—22. [16/3.*]; Prag. Lab. d. d. Univ.)

BODLÄNDER.

Wilhelm Heinr. Gintl, *Über das Urson.* Das in den Blättern der Bärentraube, Arbutus uva ursi, neben Arbutin enthaltene *Ursin* hat nicht den von HLASIWETZ angegebenen F. 198—200°, sondern F. 264—266°. Die empirische Zus. wird durch die Formel $C_{10}H_{16}O$ ausgedrückt, das Molekulargewicht ist aber nach der kryoskopischen Untersuchung der Lsg. in Phenol dreimal so grofs, entsprechend der Formel $C_{30}H_{48}O_3$. Die aus Weingeist ausgeschiedenen Krystalle haben die Zus. $C_{30}H_{48}O_3 + 2H_2O$. Beim Versetzen der Lsg. des Ursons in Essigsäureanhydrid mit konz. H_2SO_4 tritt schöne Rotfärbung ein, die nach einander in violett, blau u. grün übergeht. Gleiche Rk. zeigt das von GOLDSCHMIEDT und JAHODA dargestellte Gentiol (**91**. II. 949). Bei der Acetylierung gab Urson, ein *Monoacetylderivat*, das aus A. in zarten weifsen Nadeln von der Zus. $C_{30}H_{47}O_3(C_2H_3O) + 5H_2O$ krystallisiert. Eine Monobenzoylverb., $C_{30}H_{47}O_3(C_7H_5O)$, war amorph. Ein krystallisiertes Oxydationsprod. wurde nicht erhalten. Bei der Reduktion durch HJ u. bei der Destillation mit Zinkstaub entstand ein bei 156—167° sd. schwach rechts drehendes Öl, dem nach Analyse und kryoskopischer Untersuchung die Formel $C_{15}H_{24}$ zukommt. Das Öl bildet ein Chlorhydrat, ein Bromadditionsprod. und ein Nitrat und scheint ein Sesquiterpen zu sein. Der Vf. hält es nicht für unmöglich, dafs dem Urson die Formel $O<\begin{matrix}C_{15}H_{23}(OH)\\C_{15}H_{24}\end{matrix}>O$ zukommt. (Monatshefte f. Chemie **14**. 255—69. [16/3.*]; Prag. Lab. d. d. Univ.)

BODLÄNDER.

A. Andreocci, *Über ein Isomeres des Santonins und der santonigen Säure.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1373—76. — C. **93**. II. 59.) ARENDT.

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. T. Wood und **W. H. Willcox**, *Weiterer Beitrag zur Natur der Kleiegärung.* Bei der Vergärung von Kleie zum Zwecke der Schwellung der Häute in der Lederbereitung spielt die Hauptrolle ein bisher nicht bekannter Mikroorganismus, den die Vff. als *Bacterium Furfuris* bezeichnen. An der Gärung nehmen nur die Stärke u. die stickstoffhaltigen Bestandteile der Kleie, nicht aber die Cellulose teil. Die Stärke wird zuerst durch ein in der Kleie enthaltenes, nicht organisches Ferment, das *Cere-*

ahn, in Glykose und Dextrose verwandelt. Bei der Gärung der Glykose entwickelt sich ein *Gas*, das 21,9—42,4% CO_2 und H_2S, 1—3,6% Sauerstoff, 53,1—28,2% Wasserstoff, 24,0—25,8% Stickstoff und kein Methan enthält. Die CO_2 nimmt zu, je länger die Gärung anhält. Die Zus. der Gase ist unabhängig davon, ob in der gärenden Kleie Häute enthalten sind oder nicht. H_2S ist auch in Abwesenheit von Häuten in den Gasen vorhanden, aber in gröfserer Menge, wenn sich Häute in der gärenden M. befinden. Von *Säuren* enthält 1 l der vorgorenen Fl. 0,0306 g Ameisens., 0,2402 g Essigsäure, 0,0134 g Buttersäure und 0,7907 g Milchsäure. Aufserdem entsteht noch eine geringe Menge Trimethylamin bei der Gärung. Wendet man, statt die Häute in vergärende Kleie zu bringen, zum Schwellen der Häute eine wss. Lsg. der bei der Gärung entstehenden Säuren an, so ist die Wirkung dieselbe. Mineralsäuren wirken minder günstig. Die bei der Gärung entstehenden Gase beeinflussen das Schwellen der Häute nur insofern, als sie dieselben mechanisch in der Fl. bewegen und dadurch der Einw. der Säuren zugänglich machen. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 422—26. Nottingham Section [19/4.*].) BODLÄNDER.

G. Hieronymus, *Über die Organisation der Hefezellen.* Die Ansichten über die Existenz eines Zellkernes in den Hefezellen sind geteilte (BAUM **91**. I. 882, MÖLLER **93**. I. 43, HANSEN **93**. I. 481). Vf. hatte vermutet, dafs die früher von ihm bei Phycochromaceen gefundene Organisation der Zelle möglicherweise ihr Analogon bei niederen Pilzen finden würde, und untersuchte zu diesem Behufe die Preíshefe. Wenn dieselbe im Thermostaten bei etwa 25° C. oder in Rübenzuckerlsg. oder auch in Milch kultiviert wird, so findet man ein fast völlig homogen erschei-

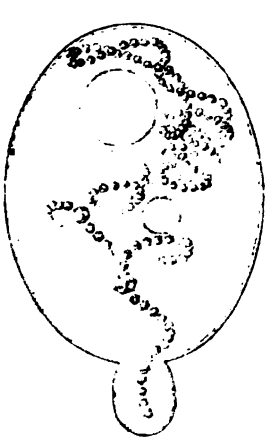


Fig. 26.

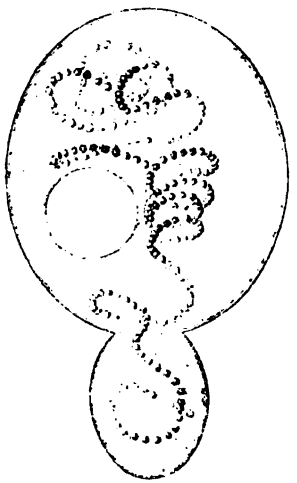


Fig. 27.

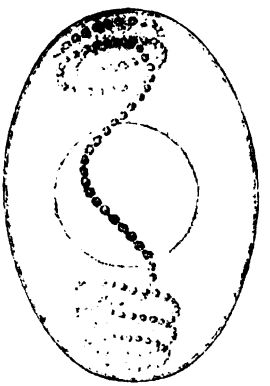


Fig. 28.

nendes Protoplasma, in welchem zahlreiche mehr oder weniger eckige, Licht stark brechende Körnchen eingebettet sind. In den meisten Zellen findet sich aufserdem eine (selten mehrere) gröfsere Vakuole, die bisweilen aufser dem Zellsaft noch ein ebenso wie die im Protoplasma befindlichen Körnchen gestaltetes, mitunter auch verhältnismäfsig grofses Körnchen (Fig. 29) enthält. Diese Körnchen liegen stets in Reihen, und letztere erscheinen fadenförmig in einer mehr oder weniger regelmäfsigen Spirale oder auch in einem Knäuel zusammengewickelt. Oft ist dieser Knäuel ziemlich dicht, bisweilen aber auch ziemlich locker u. kann sich dann über einen grofsen Teil des Zelllumens ausbreiten (Fig. 26—29). Verfasser nennt diesen Knäuel den *„Zentral-*

faden". Er konnte ferner noch nachweisen, daſs die eckigen glänzenden Körper in der That in einem fortlaufenden protoplasmatischen Faden eingelagert sind. Fixiert man die Preſshefezellen mit einer Fixierungsflüssigkeit, so treten auch in dem vorher homogen erscheinenden Protoplasma Körnchen auf, die wieder ganz in Reihen gelagert sind oder dichte Knäuel bilden (Fig. 30 und 31). Zugleich bemerkt man, daſs die vorher eckigen Körnchen (Fig. 30) beim Fixieren auf ein viel geringeres Volum reduziert werden und einander näher, als vorher gelagert, erscheinen, ja bisweilen so nahe aneinanderrücken, daſs man glaubt, einen kontinuierlichen, glänzenden, stark lichtbrechenden Faden zu sehen. Läſst man SCHNEIDER'sches Essigkarmin

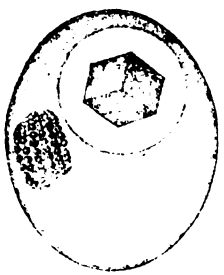


Fig. 29.

Fig. 30.

Fig. 31.

unter dem Deckglas schnell zu dem fixierten Präparat vordringen, so ist bald eine diffuse Färbung der Zelle zu bemerken. Es erscheinen jedoch zugleich meist nicht deutlich umschriebene rötere Flecken in der Nähe des Zentralfadens, die eckigen Körnchen haben auch nach Verlauf $^1/_4$ Stunde noch nicht deutlich den Farbstoff aufgenommen, wohl aber kann man jetzt schon konstatieren, daſs die Grundmasse des Zentralfadens sich stärker zu färben beginnt u. den Farbstoff mehr aufspeichert, als die im übrigen Protoplasma durch die Fixierung erschienenen Körnchen. Sehr charakteristische Bilder erhält man, sobald man das Präparat mit Glycerin auszieht, letzteres durch A. ersetzt, diesen der Reihe nach durch Nelkenöl, Toluol oder Xylol verdrängt und schlieſslich in Canadabalsam einbettet. Figur 26—28 zeigt lebende Hefezellen in optischer Durchschnittsansicht mit sehr lockerem Zentralfaden in verschiedenen Verschlingungen, Fig. 29 einen solchen mit dichterem Knäuel verschlungenen Zentralfaden und ein Krystalloid in der Vakuole. Figur 30 enthält eine mit Essigkarmin nach der Fixierung gefärbte Zelle, in der statt des homogenen Plasmas ganze Reihen von Körnchen liegen. In der Mitte tritt der zusammengezogene Zentralfaden hervor, welcher auch die bei der lebenden Zelle sichtbaren Körnchen enthält; letztere waren bei der betreffenden Zelle beinahe doppelt so groſs, als sie bei der fixierten Zelle in 5000facher Vergröſserung gezeichnet sind. Auch die in der Rindenschicht nach der Fixierung erschienenen Körnchen sind in der Regel kleiner. Fig. 31 stellt die Oberflächenansicht einer ähnlichen Zelle dar. Die Vakuole befand sich in der oberen Hälfte der Zelle und der Zentralfaden an der unteren Seite der Vakuole, indem er diese in mannigfachen halbmondförmig gelagerten Windungen umgab.

Die in der Rindenschicht nach dem Fixieren erscheinenden Körnchen haben verschiedene Gröſse. Unter den eckigen glänzenden, in der lebenden Zelle schon sichtbaren Körnchen finden sich bisweilen sehr groſse, besonders in älteren Zellen. Allzu groſse werden nicht selten in die Vakuole ausgeschieden, in welcher sie dann ruhig liegen, oder aber tanzende, sogen. Molekularbewegungen zeigen (Fig. 29). Gewöhnlich erscheinen die Körnchen mehr rundlich, indem die 6 Umrisecken abgestumpft

sind. Da die Körnchen quellbar sind, will sie Vf. als Krystalloide auffassen; sie sind unl. in A. u. Ä., in Kalkwasser, verschieden konz. NaCl-Lsg., auch in gesättigter Lsg. von $MgSO_4$, KH_2PO_4, $CuSO_4$ und Chloralhydrat; in Kalilauge sind sie wl., in konz. HNO_3 und HCl quellen sie auf, konz. H_2SO_4 macht sie zu gröfseren Tropfen zusammenfliefsend. Sie sind aufser durch Essigkarmin auch noch durch Löffler's Methylenblau färbbar; auch andere Bakterienfarbstoffe werden von ihnen aufgenommen. Die chem. Substanz der Körnchen ist noch unbekannt, vielleicht ist sie das Nucleïn. In Traubenzuckerlsg. bildet die Hefe auffallend wenige Körnchen, dagegen viel in Milch- oder Rübenzuckerlsg.

An die vorstehende Mitteilung knüpft Vf. noch einige Betrachtungen über die Struktur des lebenden Protoplasmas. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **11**. 176—86. [24/2.].) Proskauer.

Emil Cavazzani, *Zur Kenntnis der diastatischen Wirkung der Bakterien.* Vf. beschreibt einige Verss., aus denen hervorgeht, dafs es Bakterien giebt, welche die diastatische Wirkung in hohem Grade besitzen. Die Umwandlung der Stärke in Glykose ging bei dem vom Vf. untersuchten Pilz, der aus Stärkelsg. stammte, mit der Bild. von Säure parallel, letztere trat in Ggw. von Eiweifs viel stärker auf, weshalb man wohl berechtigt ist, die Eiweifsstoffe als Ausgangsmaterial für die gebildete Säure anzusehen. Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, dafs die Bacillen peptische Eigenschaften haben; sie führen Eiweifs in Albumosen und zum Teil auch in Pepton über. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 587—89. Padua.) Proskauer.

Renk, *Über das Verhalten der Cholerabacillen im Eise.* Ein mit Cholerabacillen geimpftes W. wurde zum Gefrieren gebracht. Nach 39 Stunden waren die Cholerabacillen abgestorben. Weitere Verss. ergaben, dafs nach 5 Tagen ununterbrochener Frostwirkung (wenig unter 0°) alle Cholerabacillen getötet waren, dafs aber die Abtötung etwas später eintrat, wenn die Frostwirkung unterbrochen wurde. Vf. nimmt an, dafs im Eis, welches älter als 8 Tage ist, entwicklungsfähige Keime der Cholera nicht mehr vorhanden sind. (Fortschr. Medic. **11**. 396—400. Halle.) Proskauer.

Franz Honigmann, *Bakteriologische Untersuchungen über Frauenmilch.* Die Milch gesunder Wöchnerinnen enthält in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle Mikroorganismen, u. zwar vorzugsweise den Staphylococcus pyrogenes albus, demnächst am häufigsten den Staphyloc. pyogenes aureus; andere Arten scheinen, wenn überhaupt, dann nur selten und spärlich aufzutreten. Die in dem Sekret der weiblichen Brustdrüse enthaltenen Bakterien gelangen höchstwahrscheinlich von der Haut in die Milchgänge, indem sie durch die Mündungen der letzteren auf der Brustwarze hineinwandern. Der Befund von Staphylokokken in der Frauenmilch hat für die Diagnose puerperaler Erkrankungen keinerlei Wert.

Eine zweite Reihe von Verss. sollte feststellen, ob die Frauenmilch bakterientötende Wirkung habe; die Verss. wurden an Cholera- und Typhusbacillen angestellt, sowie an den oben gefundenen Staphylokokken und ergaben, dafs die Frauenmilch baktericide Eigenschaften nicht hat. Vf. hebt aber hervor, dafs die Vermehrung der Bakterien in der Frauenmilch, insbesondere der Typhusbacillen, keine sehr bedeutende zu sein scheint, wenn sie auch immer deutlich genug ausgesprochen erscheint. Um einen Vergleich der Eiweifskörper der Milch mit dem Blutserum bezüglich der baktericiden Fähigkeiten des letzteren zu haben, wurden nach dieser Richtung hin ebenfalls Verss. ausgeführt. Unverdünntes Blutserum war im stande, Typhus- u. Cholerabakterien zu vernichten, wogegen weder W.-, noch NaCl-Verdünnungen dies vermochten. Da also das Blutserum in einer Verdünnung, die dem Eiweifsgehalte der Frauenmilch entspricht, seine bakterientötenden Eigenschaften einbüfst, so liefse sich die Thatsache, dafs Frauenmilch keine antibakteriellen Eigenschaften hat, recht gut mit der Buch-

NER'sche Theorie vereinigen, die den Eiweifskörpern Bakterienvernichtung zuspricht. (Z. Hyg. **14**. 207—48. 26/5. [26/3.] Med. Klinik Breslau.) PROSKAUER.

H. Jacobsthal, *Die Fettbildung bei der Reifung des Käses.* Zu den Gründen, die man für die Entstehung von Fett aus Eiweifs anführt, gehört auch die Zunahme der Fette beim Reifen des Roquefortkäses. Vf. findet, dafs bei der Reifung des Käses unter den dazu geeigneten Umständen eine Vermehrung des Ätherextraktes stattfindet, die durch Vermehrung der fetten Säuren hauptsächlich bedingt ist. Die Fettbildung stellt aber keinen für die Reifung charakteristischen Vorgang dar, sondern ist eine Begleiterscheinung, die in höherem oder geringerem Mafse den Umständen nach auftritt, bedingt durch die Lebensthätigkeit von Pilzzellen. Die Pilze bilden auf synthetischem Wege aus dem Nährmaterial, das ihnen der Käse bietet, Neutralfett, das später der Verseifung anheimfällt. Da es sich bei diesem Vorgang um die Arbeit von Pilzen handelt, denen synthetische Fähigkeiten in ungleich höherem Mafse, als der tierischen Zelle zukommen, so liegt auch keine Berechtigung vor, wie es vielfach geschehen ist, denselben als Grund für die Entstehung von Fett aus Eiweifs im tierischen Körper anzuführen. (PFLÜGER's Arch. **54**. 484—500. 30/5. Bonn. Physiol. Institut.) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Y. Inoko, *Phoshorhaltige Blutfarbstoffe.* HOPPE-SEYLER hat gezeigt, dafs die Oxyhämoglobinkrystalle der Gans sich durch ihren Phosphorgehalt von den gleichen Krystallen anderer Blutarten unterscheiden. Derselbe Forscher hat auch darauf hingewiesen, dafs in diesem Falle das in den roten Blutkörperchen vorhandene Nucleïn in ursächlichem Zusammenhange mit dem P-Gehalt steht, da die kernlosen Blutkörperchen auch phosphorfreie Oxyhämoglobinkrystalle geben. Es liegt also möglicherweise eine krystallisierte Verb. einer Nucleïnsäure mit Eiweifs vor, und Vf. hat daher auf Veranlassung von KOSSEL die Frage zu entscheiden versucht, ob die Vogelblutkrystalle Nucleïnsäure enthalten, und ob man durch Zusatz von Nucleïnsäure zu Oxyhämoglobin eines Säugetieres eine analoge krystallinische Verb. erhalten kann. Da die Darst. der Nucleïnsäure als solcher aus Vogelblutkrystallen bei den relativ geringen Mengen des zu Gebote stehenden Materials kaum möglich war, so beschränkte sich Vf. auf den Nachweis der Nucleïnbasen, die nach KOSSEL Zersetzungsprodukte der Nucleïnsäuren sind. Es gelang, unter den Zersetzungsprodd. des krystallisierten Gänsebluthämoglobins Adenin sicher nachzuweisen, und hiermit gewinnt die Ansicht, dafs der P-Gehalt auf Nucleïn oder Nucleïnsäure zu beziehen ist, eine weitere Stütze. Des weiteren konnte Vf. bei Zusatz einer Nucleïnsäurelsg. zu dem Oxyhämoglobin des Pferdeblutes Krystalle erhalten, die bezüglich ihres P-Gehaltes denen des Gänseblutes entsprachen. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 57—60. 25/5. Berlin. Physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

E. Winterstein, *Die Tiercellulose oder das Tunicin.* Bei der nahen Verwandtschaft der Tiercellulose mit der pflanzlichen Cellulose entsteht die Frage, ob die Tiercellulose bei der Hydrolyse auch Traubenzucker liefert. Nach den Mitteilungen des Vfs. mufs man die Tiercellulose als eine der Pflanzencellulose in chemischer Beziehung sehr nahe verwandte und vielleicht sogar mit derselben identische Substanz ansehen. Das Tunicin oder die Tiercellulose besitzt eine Elementarzusammensetzung, die sich durch die Formel $C_6H_{10}O_5$ ausdrücken läfst, sie wird durch Jod u. Schwefelsäure oder Chlorzink und Jod blau oder blauviolett gefärbt, sie l. sich in Kupferoxydammoniak, sowie in einem Gemisch von Zinkchlorid und Salzsäure, sie ist unl. in verd. Säuren u. Alkalien, u. wird durch ein Gemisch von Kaliumchlorat

und HCl und darauffolgende Behandlung mit warmem, verd. Ammoniak nicht aufgelöst, sie giebt bei der Behandlung mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure u. Salpetersäure ein Nitroprod., das der Nitrocellulose gleich ist. Endlich liefert die Tiercellulose bei der Hydrolyse Traubenzucker. Dafs die Tiercellulose, wie BERTHELOT behauptet, eine gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, als Pflanzencellulose besitzt, hat Vf. nicht beobachten können. Dafs sich neben Traubenzucker noch eine geringere Menge eines anderen Zuckers (der weder Galaktose, noch Mannose, noch eine Pentose ist) gebildet hat, steht mit der entwickelten Ansicht nicht im Widerspruch, denn nach SCHULZE gilt das Gleiche auch für manche Präparate von Pflanzencellulose. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 43—56. 25/5. Zürich. Agikultur-chem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

W. Th. Kistjakowski, *Eine neue Methode zur Darstellnng des Glykogens aus der Leber und den Muskeln erwachsener Tiere und Embryonen.* Das Glykogen findet sich im tierischen Gewebe fertig gebildet, wird aber nach dem Tode durch Fermentwirkung in Zucker und Dextrin umgewandelt. Vf. geht die Methoden zur Gewinnung des Glykogens durch, und kommt auf die von BRÜCKE. Letzterer zieht das Gewebe gleich nach dem Tode mit h. W., resp. einer verd. wss. Lsg. von KOH oder K_2CO_3 aus, ebenso das hierbei geronnene und mit h. Quarzsand zerriebene Eiweifs, worauf das gel. Eiweifs und Glutin mit einer Lsg. von HgJ_2 in KJ gefällt, und mit letzterer Lsg. und mit W. ausgewaschen wird. Aus dem Filtrat wird das Glykogen mit A. (etwa 3 Vol., entspr. bis zu 60%) gefällt, und mit A. von 60% u. 95% gewaschen. — BÖHM kocht das tierische Gewebe 12 Stdn. im PAPIN'schen Topf, KÜLZ 6 Stdn. mit einer 2%ig. Lsg. von KOH. — Um die Wirkung der Fermente ohne Anwendung höherer Temperatur zu paralysieren, zieht Vf. das Gewebe bei gewöhnlicher Temperatur mit 1—2%ig. HCl aus und verfährt weiter nach BRÜCKE. Das mit A. und Ä. ausgewaschene Prod. ist eine weifse, gummiartige M., die nur Spuren von Salzen und keine N-Verbb. enthält. Doch ist dieses Verf. zur quantitativen Bestimmung des Glykogens im Gewebe nicht anwendbar, da es nach vergleichenden Bestimmungen bedeutend kleinere Zahlen ergiebt. Dieses „rohe" Glykogen l. sich etwas langsamer im W. zu einer etwas mehr opalisierenden Fl., verhält sich aber sonst den auf obige Weise gewonnenen Prodd. ganz analog. Vf. stellt die baldige Veröffentlichung weiterer an diese Arbeit sich schliefsenden Ausführungen in Aussicht. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 60—73. [7/1.] [11/2.*].) WIHTOL.

Carl Th. Mörner, *Die Proteïnsubstanzen in den lichtbrechenden Medien des Auges.* Die lichtbrechenden Medien umfassen bekanntlich mehrere anatomisch deutlich getrennte Schichten, nämlich von aufsen nach innen gerechnet: eine feste membranöse Bildung, die Hornhaut (cornea), eine wasserklare Fl., das Kammerwasser (humor aqueus), die relativ feste, biconvex geformte, in eine papierdünne, homogene Membran, die Linsenkapsel (capsula lentis) eingeschlossene Linse (lens crystallina), und der seiner Konsistenz nach geléeartige halbflüssige Glaskörper (corpus vitreum). Vf. hat jeder dieser Schichten eine besondere Untersuchung gewidmet und theilt zunächst seine Resultate mit, die er bei Unters. der *Krystalllinse* erhalten hat. Die Verss. ergaben, dafs beinahe die Hälfte der Linsenmasse, im Durchschnitt 48%, in W. und Kochsalzlsg. unl. sind, und dafs die Menge der unl. Substanz, im Ganzen betrachtet, die gleiche Gröfse erreicht, ob nun destilliertes W. oder ein Viertel gesättigte NaCl-Lsg. als Lösungsmittel dient. Die Menge der unl. Substanz ist ferner unabhängig davon, ob die Linsenfasern durch einfaches Aufschlämmen verhältnismäfsig erhalten, oder ob sie durch anhaltendes Reiben mit Quarzsand, so weit möglich zerrissen worden sind. Zwischen den äufseren u. inneren Teilen der Linse tritt aber in Bezug auf die Verteilung der unl. Substanz ein kolossaler Unterschied hervor, indem der Gehalt an unl. Substanz beständig von aufsen näch innen zunimmt. (Unl.

Teil in den äufseren Schichten 21%, in den mittleren Schichten 48%, in den innersten Schichten 64,5% des Totaleiweifses.) Die chemische Unters. der Proteïnsubstanzen verteilt sich daher auf:

1. *Die unlösliche Proteïnsubstanz der Linse.* Dieselbe bildet eine weifse, schwach perlmutterglänzende, feinfaserige u. zusammenhängende M., die nach ihren Löslichkeitsverhältnissen nicht zu einer Gruppe der typischen nativen Eiweifskörper (Albumin-, Globulin- oder Nucleoalbumingruppen) gerechnet werden kann, indes als ein wirklicher Eiweifskörper angesehen werden mufs und zwar ebenso wie Fibrin als ein unlöslicher. Diese unl. Substanz, *Albumoid*, wie sie vom Vf. genannt wird, löst sich leicht u. klar in verd. Kalilauge, wobei sie sich vollständig in einen l. albuminatähnlichen Eiweifskörper verwandelt, der durch Neutralisieren wieder gefällt wird. Die Zus. des Albumoids und des daraus entstehenden Albuminats ist dieselbe:

	C	H	N	S	P
Albumoid	—	—	16,61	0,77	0,05
Albuminat	53,12	6,80	16,62	0,79	—

2. *Die löslichen Eiweifssubstanzen der Linse.* Die Menge des *Albumins* unter diesen lösl. Stoffen ist äufserst unbedeutend (im Gegensatze zu früheren Angaben anderer Forscher) ungefähr 1%. Einer künftigen Unters. bleibt die Entscheidung vorbehalten, ob dieses Albumin, wie ja anzunehmen ist, wirklich mit Serumalbumin identisch ist. Das Albumin gehört nicht einer besonderen Region der Linse an, sondern ist sowohl in den äufsersten wie in den innersten Schichten zu finden und im Verhältnis zu dem übrigen l. Eiweifs überall in nahezu gleicher Menge. Das gröfsere Interesse bei einer Unters. der l. Eiweifskörper der Linse richtet sich auf das reichlich vorhandene *Globulineiweifs*. Vf. weist hier nach, dafs zwei Globuline bestehen, ein schwefelarmes und ein schwefelreiches. Die aus dem Wasserextrakt der Linse direkt mit Essigsäure oder Kohlensäure ausgefällte Substanz wird ausschliefslich von dem schwefelarmen Globulin (α-Krystallin) gebildet, das Filtrat enthält das andere schwefelreichere Globulin (β-Krystallin) und einen kleinen Rest des schwefelarmen.

α-Krystallin. Die Zus. dieser Substanz ist folgende:

C	H	N	S
52,83	6,94	16,68	0,56.

Nach dieser Zus. und nach den Rkk. kann das α-Krystallin nicht mit dem allgemein bekannten Paraglobulin identifiziert werden, obwohl die aus einem Wasserextrakte der Linse durch CO_2 oder Essigsäure fällbare Globulinsubstanz ganz allgemein für Paraglobulin angesehen worden ist. Das α-Krystallin mufs, obwohl im übrigen mit dem Vitellin nahe verwandt, als eine der Linse eigentümliche Globulinsubstanz angesehen werden. Das α-Krystallin nimmt in der Linse, von aufsen nach innen gerechnet, rasch ab, während das β-Krystallin eine entsprechende Zunahme erfährt, so dafs dieses Globulin im Zentrum der Linse so gut wie allein vorkommt. Hieraus entspringen Vorschriften, die bei der Darstellung des β-Krystallins zu beachten sind. Das *β-Krystallin* unterscheidet sich von dem α-Krystallin, abgesehen von der geringeren Fällbarkeit durch Essigsäure und CO_2 und einem etwas höheren N-Gehalt (17,04% gegen 16,68%), durch einen mehr als doppelt so grofsen Schwefelgehalt (1,27% gegen 0,56%), wovon ein bedeutender Teil in lose Bindung eingeht, sowie durch eine bedeutend niedrigere Coagulationstemperatur (+ 63° gegen + 72°). Ebensowenig wie bei dem α-Krystallin liegt hier die Möglichkeit vor, das β-Krystallin mit einer anderen, früher bekannten Globulinsubstanz zu identifizieren, und Vf. ist daher geneigt, auch im β-Krystallin einen für die Linse spezifischen Eiweifskörper zu sehen.

Nach den Bestimmungen des Vfs. ergaben sich folgende prozentische Werte: I für die Zus. des löslichen Eiweifses der Linse, II für das ganze Eiweifs der Linse, und hieraus III für die wasserhaltige Linse, wenn man deren Wassergehalt zu 35% annimmt.

	I	II	III
Unlösl. Albumoid	—	48	17
α-Krystallin	37	19,5	6,8
β-Krystallin	62	32	11
Albumin	1	0,5	0,2.

(Ztschr. physiol. Chem. **18**. 60—106. 25/5. Upsala.) SACHSSE.

W. Prausnitz, *Die Eiweifszersetzung beim Menschen während der ersten Hungertage.* Vf. hat an einer gröfseren Anzahl Personen die Eiweifszersetzung während zweier Hungertage aus der N-Ausscheidung im Harne bestimmt. Das Ergebnis aller Verss. läfst es als besonders auffallend erscheinen, dafs in der Mehrzahl der Fälle die N-Ausscheidung am zweiten Hungertage eine höhere war als am ersten, während dieselbe beim Hunde an den ersten Hungertagen zumeist wesentlich gröfser ist als an den spätreren. Auch bei dem Hungerer CETTI sank die N-Ausscheidung vom ersten bis zum zehnten Hungertage ganz langsam und allmählich, und ebenso auch bei dem Hungerer SUCCI. Es frägt sich daher, wie das Ansteigen der N-Menge des Harns bei der Mehrzahl der Fälle des Vfs. zu erklären ist. Offenbar findet sich beim Menschen, da er in einer gemischten Nahrung im Verhältnis zum Eiweifsgehalt der Nahrung viel Fett und namentlich viel Kohlehydrate genieſst, nur wenig Zirkulationseiweifs, jedoch viel Glykogen und Fett. Namentlich das reichlich abgelagerte Glykogen schützt am ersten Hungertage einen Teil des Eiweifses vor der Zers., es wird aber an diesem ersten Hungertage gröfstenteils zersetzt, so dafs am zweiten die schützende Wirkung wegfällt und mehr Eiweifs zerstört wird. Der fleischfressende Hund dagegen nimmt für gewöhnlich relativ mehr Eiweifs und namentlich weniger Kohlehydrate auf, so dafs für die ersten Hungertage viel Zirkulationseiweifs vorhanden ist, jedoch weniger von dem schützenden Glykogen, weshalb er an den ersten Hungertagen zumeist viel mehr Eiweifs zers. als an dem späteren. Man darf daher beim Menschen erst die N-Ausscheidung am zweiten Hungertage als charakteristisch für den Hunger bezeichnen.

Nach allen Erfahrungen bei diesen und anderen Verss. glaubt Vf. aussprechen zu dürfen, dafs die bisher gewöhnlich vertretene Ansicht, dafs das Hungern schmerzhaft sei, oder ein besonderes Gefühl dabei auftrete, irrig ist. Die zeitweise Entziehung der Nahrung allein bereitet keine Schmerzen, wie sie bei Reizung sensilber Nerven hervorgerufen werden. Wenn dennoch das Hungern auch während kürzerer Zeit so gefürchtet ist, so ist das nicht mit einer Störung des Allgemeinbefindens oder einzelner Organe, sondern damit zu erklären, dafs die unglücklichen Verhältnisse derer, die zum Hungern gezwungen sind, einen solchen deprimierenden Einfluſs auf die Psyche ausüben, dafs ihnen der Hungerzustand unerträglich erscheint. (Z. Biolog. **29**. 151—67. 16/6. München. Physiol. Inst.) SACHSSE.

R. Emmerich und **Iro Tsuboi**, *Über die Erhöhung und Regenerierung der mikrobiciden Wirkung des Blutserums* (**93**. I. 55). Vff. wenden sich gegen BUCHNER's Kritik ihrer Verss. (**93**. I. 359) und zeigen, dafs die bakterientötenden Eiweifskörper des Blutserums durch die Fällung mit A. und Trocknen im Vakuum bei 40° C. ihre baktericide Wirkung verlieren; letztere wird regeneriert durch Auflösen in 0,05—0,08% Kali- oder Natronlauge. In einem solchen regenerierten Serum sind aber die Bicarbonate in Monocarbonate verwandelt, es kann also beim Auflösen u. Erwärmen auf 39° keine CO_2 frei werden u. sich keine Carboglobulinsäure bilden. Da das künstlich aktivierte Serum verschiedene Arten von Fäulnisbacillen

ebenso rasch zu vernichten vermag, wie pathogene Bakterien, so liefse es sich vielleicht für die Konservierung der Nahrungsmittel anwenden. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 575—86. München.) PROSKAUER.

Leon Asher, *Ein Beitrag zur Resorption durch die Blutgefäfse.* Durch Verss. mit Jodnatriumlösung zeigt Vf., dafs die Blutgefäfse aus dem Gewebe resorbieren. (Z. Biolog. **29**. 247—55. 16/6. Heidelberg. Physiolog. Inst.) SACHSSE.

Aufrecht, *Über das Auftreten von Eiweifs im Harn infolge des Geburtsaktes.* Bei normal verlaufendem Geburtsakte war im Harn Eiweifs zu konstatieren, während vor und im Beginn der Geburtsthätigkeit dies nicht der Fall war. 24 Stunden nach vollendetem Geburtsakt war das Eiweifs wieder verschwunden. Man mufs den Eiweifsgehalt als eine Folge der Wehenthätigkeit ansehen. Als Folgerungen knüpft Vf. an diese Befunde, dafs die Ausscheidung von Eiweifs durch die Nieren ohne jede Harncylinderbildung vor sich gehen kann; Eiweifsausscheidung und Harncylinderbildung sind also zwei von einander unabhängige Prozesse. Die letztere hat mit der Transsudation von Eiweifs durch die Nierengefäfse in die Harnkanälchen nichts zu thun; die Cylinder entstehen also nicht aus transsudiertem Blutfibrin, sondern sind ein Produkt entzündlicher Reizung der Nierenepithelien. (Centr.-Bl. f. klin. Med. **14**. 457—59. Magdeburg.) PROSKAUER.

E. Salkowski, *Der Verbleib des Phosphors bei der Verdauung des Caseïns.* Nach allgemeiner Annahme geht bei der Pepsinverdauung des Caseïns der gesamte P-Gehalt in das abgespaltene, sich unl. ausscheidende Paranucleïn über. Nach den Beobachtungen des Vfs. enthält dagegen das Paranucleïn nur ca. 15% des P des Caseïns, während der gröfste Teil sich in der Verdauungslsg. befindet. Der P-Gehalt des organischen Trockenrückstandes dieser Lsg. ist dem entsprechend nur wenig niedriger, als der des Caseïns selbst. Dieser P ist organisch gebunden. Ortho- und Metaphosphorsäure sind nicht nachweisbar. Stellt man nun aus der Verdauungslsg. nach dem Neutralisieren mit Na-Carbonat, nach dem KÜHNE'schen Verfahren durch Fällung mit Ammonsulfat etc. die dem Caseïn entsprechenden Albumose u. Pepton dar, so findet man sie phosphorfrei oder äufserst phosphorarm. Dieses auffallende Verhalten erklärt sich in einfacher Weise.

Untersucht man die Albumose, nachdem sie durch Ammonsulfat ausgefällt und durch Wiederlösen in W. u. nochmaliger Fällung mit Ammonsulfat gereinigt ist, so zeigt sie sich stark P-haltig. Kocht man aber die Lsg. derselben zur Entfernung des Ammonsulfats mit Ba-Carbonat, so verschwindet der P-Gehalt, u. dasselbe gilt auch für das Pepton. Das Ba-Carbonat bindet also den P, ob als Ba-Phosphat, oder, was wahrscheinlicher ist, als unl. Ba-Salz einer P-haltigen organischen Säure, mufs vorläufig dahingestellt bleiben. Vf. meint, dafs diese Beobachtung ein physiologisches Verständnis für den P-Gehalt des Caseïns der Milch anbahne. So lange man annimmt, dafs der P des Caseïns bei der Verdauung als Paranucleïn unl. abgespalten wird, ist nicht wohl abzusehen, zu welchem Zwecke das Caseïn P-haltig ist, es müfste denn das Nucleïn im Darmkanal gespalten werden. Entstehen dagegen l. P-haltige Verdauungsprodd., so läfst sich wohl denken, dafs dieselben bestimmte Funktionen haben, welcher Art sie auch sein mögen. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1893. 385—86. 10/6. Berlin, chem. Lab. des pathol. Inst.) SACHSSE.

W. Camerer, *Stoffwechselversuche an einem Mädchen im Alter von 1 Jahr und 2 Monaten.* Wir müssen uns hier mit dem einfachen Hinweis begnügen, da die Mitteilung aller Einzelheiten über Nahrung und Ausscheidung hier zu weit führen würde, Folgerungen von allgemeinerem Interesse aber nicht gezogen werden. (Z. Biolog. **29** 227—32. 16/6.) SACHSSE.

Eduard Pflüger, *Einige Gesetze des Eiweifsstoffwechsels.* Ein Vers. zur Lsg. der auf diesem Gebiete obwaltenden Rätsel ist VOIT's Lehre von dem Organ-

eiweifs und dem zirkulierenden Eiweifs. Vf. unterwirft diese Begriffe einer sorgfältigen Kritik und zeigt, dafs sie unklar sind und mit den Thatsachen im Widerspruch stehen. Die Namengebung Voit's ist auf Denkfehler begründet und führt deshalb notwendig zu Irrtümern. Vf. klärt ferner einige rätselhafte Gesetze Voit's auf, die sich auf den Eiweifsstoffwechsel beziehen. Diese Gesetze sind die folgenden: Während eine durch Einspritzung von Blut in die Gefäfse erzeugte beliebige Vermehrung der Blutmenge durchaus keine Änderung im Eiweifsstoffwechsel zur Folge hat, bringt eine Einspritzung von Blutserum eine bedeutende Steigerung des Eiweifsstoffwechsels hervor. Dagegen soll eine durch Entziehung von Blut erzeugte Verminderung der Blutmenge eine bedeutende Änderung des Eiweifsstoffwechsels zur Folge haben. Das wahre Gesetz heifst dagegen nach dem Vf.: Jede Vermehrung der Blutmenge, welche durch Einspritzung von Blut hervorgebracht wird, erzeugt eine Steigerung des Eiweifsstoffwechsels, welche proportional ist der Vermehrung der im Plasma des Blutes enthaltenen Eiweifsmenge. Dieses Gesetz trägt durch seine Einfachheit und seine Übereinstimmung mit allen bekannten Thatsachen die Bürgschaft der Wahrheit in sich. Es heifst mit anderen Worten: der Eiweifsstoffwechsel wächst annähernd in dem Mafse, als die Zufuhr gelösten Eiweifses zu dem Plasma des Blutes gesteigert wird. (Pflüger's Arch. **54**. 333—419. 30/5. Bonn, physiol. Inst.) Sachsse.

B. Schöndorff, *In welcher Weise beeinflufst die Eiweifsnahrung den Eiweifsstoffwechsel der tierischen Zelle.* Bei der Durchleitung von Hungerblut durch die Organe und Leber eines gut genährten Tieres findet eine Steigerung des Harnstoffgehaltes des Blutes statt. Bei der Durchleitung von Hungerblut durch die Organe u. Leber eines hungernden Tieres findet keine Veränderung im Harnstoffgehalt des Blutes statt. Bei der Durchleitung von Blut eines mit Eiweifs reichlich genährten Tieres durch die Organe und Leber eines hungernden Tieres findet eine Verminderung des Harnstoffgehaltes des Blutes statt. Hieraus folgt: 1. Die Gröfse der Eiweifszers. hängt ab von dem Ernährungszustande der Zelle u. nicht von dem Eiweifsgehalt des intermediären Säftestroms. 2. Die Gröfse des Harnstoffgehaltes des Blutes hängt von dem Ernährungszustande des Tieres ab. Derselbe sinkt beim Hungern auf ein Minimum von 0,0348% u. steigt im Stadium der höchsten Harnstoffbildung auf ein Maximum von 0,1529%. 3. Der Harnstoff wird in der Leber aus den bei der Zers. des Eiweifses in den Organen entstandenen N-haltigen Zersetzungsprodd., wahrscheinlich Ammoniaksalzen, gebildet. (Pflüger's Arch. **54**. 420—83. 30/5. Bonn, physiol. Inst.) Sachsse.

F. Araki, *Die β-Oxybuttersäure und ihr Verhalten im Organismus.* Die β-Oxybuttersäure ist häufig im Harne bei Diabetikern und zuweilen bei anderen Kranken beobachtet worden, aber nie im normalen Zustande. Ihr Auftreten legt den Gedanken einer Störung in der Harnsekretion und zwar eines Mangels an O in der Niere nahe, und Vf. hat von dieser Ansicht ausgehend die folgenden Verss. angestellt, die zunächst einige vorbereitende Arbeiten nötig machten, und zwar:

1. Über die Zers. der β-Oxybuttersäure bei der Destillation ihrer wss. Lsg. Es ergiebt sich aus den Verss., dafs die α-Crotonsäure mit den Wasserdämpfen reichlicher überdestilliert, als die β-Oxybuttersäure, dafs aber schon bei der Destillation einer 1%igen wss. Lsg. von β-Oxybuttersäure bis auf die Hälfte ihres Volumens ein geringer Teil in Crotonsäure umgewandelt wird und als solche überdestilliert. Die Menge der überdestillierenden, zerlegten Säure bleibt immerhin gering, bis die Lsg. die Konzentration von 10% β-Oxybuttersäure erreicht hat, erst von da ab geht viel Säure über. Da die Crotonsäure schon bei geringerer Konzentration reichlich übergeht, ist es nicht zweifelhaft, dafs die Spaltung der β-Oxybuttersäure erst bei ziemlich hoher Konzentration u. Temperatur reichlicher eintritt.

2. Die Fäulnisgärung der β-Oxybuttersäure. Hierbei wurde als Gärungserreger eine gefaulte 1%ige Peptonlsg. benutzt, und die Lsg. des oxybuttersauren Kalks noch mit Calciumcarbonat versetzt. Unter den Fäulnisprodd. konnte Methan und Essigsäure sicher nachgewiesen werden. Man kann daher annehmen, daſs die β-Oxybuttersäure durch Fäulnis in 2 Mol. Essigsäure gespalten wird, und daſs diese dann selbst sofort der Fäulnis unterliegen, wobei Methan u. CO_2 auftreten:

$$\text{I. } (C_4H_7O_3)_2Ca + CaCO_3 + H_2O = 2(C_2H_3O_2)_2Ca + CO_2 + 2H_2,$$
$$\text{II. } (C_2H_3O_2)_2Ca + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 2CH_4.$$

3. Die Zers. der β-Oxybuttersäure im tierischen Organismus. Aus einem Vers. von MINKOWSKI ergiebt sich, daſs wahrscheinlich durch Oxydation der β-Oxybuttersäure Acetessigsäure entsteht. Wenn auch bei der Oxydation der β-Oxybuttersäure im Organismus Acetessigsäure, resp. Aceton als Zwischenstufe entstehen und sofort weiter zers. werden, so dürfte man erwarten, dieselben im Harne eines Tieres, das nach Eingabe der β-Oxybuttersäure mit CO vergiftet wird, nachweisen zu können. Durch Verss. an Kaninchen, Hunden u. Fröschen, denen die β-Oxybuttersäure als Natronsalz beigebracht wurde, konnte Vf. diese Vermutung bestätigen. Es ist daher mit Bestimmtheit erwiesen, daſs bei der Oxydation der β-Oxybuttersäure im Organismus Acetessigsäure als Zwischenstufe auftritt. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 1—12. 25/5. Straſsburg, physiol. chem. Inst.) SACHSSE.

W. Prausnitz, *Die Abstammung des beim Phloridzindiabetes ausgeschiedenen Zuckers.* Durch Phloridzinfütterung werden bei dem hungernden Tiere Zuckermengen ausgeschieden, die unmöglich aus dem im Körper schon vorhandenen Glykogen allein abstammen können. Die im Phloridzin enthaltene Phlorose kann der geringen Menge wegen ebenfalls nicht die Ursache des ausgeschiedenen Zuckers sein. Es dürften also die Verss. mit aller Sicherheit zeigen, daſs der beim Phloridzindiabetes ausgeschiedene Zucker aus den im Körper schon vorhandenen Kohlehydraten allein nicht abstammen kann. Es bleibt wohl nur die Annahme übrig, daſs auch beim hungernden Tiere eine nicht unbeträchtliche Menge von Zucker, und zwar aus dem zers. Eiweiſs gebildet wird. (Z. Biolog. **29**. 168—74. 16/6. München, physiol. Inst.) SACHSSE.

M. Cremer, *Phloridzindiabetes bei dem Frosche.* Nach ALDEHOFF kann Pankreasdiabetes auch bei Kaltblütern eintreten, es fragt sich, ob sich nicht ebenfalls Phloridzindiabetes erzielen lasse. Vf. kam auf folgende Weise zu einem Resultate. Die Rückenhaut des Frosches wurde eingeschnitten, Phloridzin in Substanz in die aufgehobene Tasche gebracht und die Wunde alsdann wieder vernäht. Der Harn der nächsten Tage gab stets die TROMMER'sche Probe, auch lieſs sich ein dem Glykosazon ähnliches Osazon darstellen. Vf. glaubt daher, daſs es sich um Traubenzuckerausscheidung handelt. (Z. Biolog. **29**. 175—76. 16/6. München, physiol. Inst.) SACHSSE.

Max Cremer und **Adolf Ritter**, *Phloridzinversuche am Karenzkaninchen.* Vff. haben kürzlich (**92**. II. 659) gezeigt, daſs Phloridzin bei subkutaner Applikation bei Kaninchen u. Huhn sich ungemein wirksam erweist. Die dabei gewonnenen groſsen Zuckerzahlen haben für die Entstehung des Traubenzuckers aus zerfallendem Eiweiſs um so mehr Bedeutung, als Vff. jetzt nachgewiesen haben, daſs das Phloridzin bei subkutaner Einspritzung quantitativ oder doch nahezu quantitativ im Harn wieder erscheint. Bei den erwähnten Verss. wurde der N der Versuchstiere im Harn nicht ermittelt, obwohl gerade dessen Verhältnis zu dem gleichzeitig auftretenden Zucker am meisten interessiert. Aufserdem war bei diesen Versuchen durchaus nicht klar, welchen Anteil das vorhandene Glykogen an den Zuckerausscheidungen besitzt. Um dieses Glykogen auszuschlieſsen, erschien es geeignet, die Tiere lange Zeit gewissermaſsen unter Phloridzinwirkung zu stellen. Vff. gaben also zwei Kaninchen, dem einen täglich 3 g, dem anderen täglich 1 g Phloridzin subkutan zur selben Zeit. Es

durfte dann nach einigen Tagen angenommen werden. daſs das Anfangsglykogen bei den Zuckerausscheidungen nicht mehr in Frage komme.

Aus den tabellarisch mitgeteilten Resultaten der Verss. ist ersichtlich, daſs Zucker und N-Kurve bis etwa zu den letzten $1^1/_2$ Lebenstagen der Tiere durchaus parallel sind, und hieraus folgt, daſs im zerfallenden Eiweiſs eine mächtige Traubenzuckerquelle für den Organismus besteht. (Z. Biolog. **29**. 256—76. 16/6. München, physiol. Inst.) SACHSSE.

Carl Th. Mörner, *Die Wirkungsart der Eisenmittel.* Während das Vermögen der Eisensalze, die Blutbildung zu erhöhen, allgemein anerkannt ist, sind die Ansichten über die Art dieser Wirkung ziemlich geteilt. Als am nächsten liegende Annahme der Wirkung erscheint, daſs die Eisensalze an der Bildung des Hämoglobins teilnehmen, was indes weiter voraussetzt, daſs das per os eingeführte Eisensalz wirklich in erwähnenswerter Weise zur Resorption kommen muſs. Diese Voraussetzung trifft indes nicht zu, da zahlreiche Unterss. bewiesen haben, daſs die Eisensalze nach Einführung in den Verdauungskanal nicht oder nur in verschwindend kleinen Mengen aufgenommen werden. Nach BUNGE sind nur die organischen Eisenverbb. (eisenhaltige Nucleoalbumine) der Nahrungsmittel resorbierbar, und diese verlieren ihren Wert als hämoglobinbildende Substanzen, wenn sie aus irgend einer Ursache so gründlich zers. werden, daſs ihr Eisen in einer einfachen Form (wie Salz, Oxyd oder Schwefelverbindung) ausgeschieden wird. Indem nun BUNGE diesen Umstand mit der klinischen Erfahrung kombiniert, daſs die Chlorose oft von Störungen im Verdauungsapparat und von daselbst auftretenden, abnorm gesteigerten Zersetzungsprozessen begleitet ist, will er die Hauptursache der Chlorose in einer erhöhten Zers. des mit der Nahrung eingeführten organischen Eisens sehen. Zugleich nimmt er an, daſs die günstige Wirkung der Eisensalze bei Chlorose darin besteht, daſs sie auf die eine oder andere Weise das organische Eisen bei dem Durchgang durch den Darmkanal vor Zers. schützen, so daſs dieses zur Resorption gelangt, und an der Neubildung von Hämoglobin teilnehmen kann.

Nach BUNGE besteht die schützende Wirkung der Eisenpräparate in der Bindung von Schwefel, der in Form von H_2S vorkommt und der Existenz des organischen Eisens feindlich ist. Es ist aber auch möglich, daſs die Eisensalze eine antiseptische Wirkung haben, dadurch die Fäulnisprozesse im Darme vermindern und auf diese Weise einen Schutz für die empfindlichen organischen Eisenverbb. bilden könnten. Vf. hat nun die Frage, ob die Eisensalze im Darme als Antiseptika wirken, einer Prüfung unterzogen und eine bestimmt verneinende Antwort erhalten. Dadurch ist klar, daſs das Vermögen, die organischen Eisenverbb. zu schützen, das nach BUNGE den Eisensalzen zuerkannt werden muſs, seinen Grund nicht in einer hemmenden Wirkung auf den Fäulnisprozeſs im Darm haben kann, weshalb auch der Gedanke, darin ganz oder zum Teil eine Erklärung für die therapeutische Wirkung der Eisenmittel zu sehen, wegfallen muſs. Dadurch gewinnt die andere Möglichkeit um so mehr an Wahrscheinlichkeit, u. man hat noch mehr Veranlassung, in Übereinstimmung mit BUNGE, den schützenden Einfluſs der Eisensalze auf die organischen Eisenverbb. der Nahrungsmittel als eine Folge ihres Vermögens, H_2S zu binden, anzusehen, und zunächst darin eine Erklärung für den therapeutischen Nutzen der Eisenmittel zu finden. (Zeitschr. physiol. Chem. **18**. 13—20. 25/5. Upsala.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

B. Proskauer, *Über die Beschaffenheit des Berliner Leitungswassers in der Zeit vom April 1889 bis Oktober 1891.* Diese Arbeit bildet eine Fortsetzung der seit dem Jahre 1885 ausgeführten Unterss. des Berliner Leitungswassers (**87**. 1465; **90**. II. 824).

Sie beginnt mit einer Übersicht der Betriebsresultate der beiden Berliner Filterwerke, von denen das eine W. aus der Spree, das zweite aus dem Tegeler See reinigt. Das unfiltrierte Spreewasser erwies sich wieder als stark verunreinigt, sowohl in bakterieller, als chemischer Hinsicht, woran die weithin bebauten und bewohnten Ufer, der rege Schiffsverkehr u. dgl. Schuld sind. Deshalb wird dieses W. nur mit der gröfsten Sorgfalt filtriert werden müssen. Weniger verunreinigt ist das W. aus dem Tegeler See. Innerhalb eines neunjährigen Zeitraumes schwankte die Zus. beider Wässer zwischen folgenden Grenzen:

	Spreewasser	Tegeler Seewasser
Rückstand	126—235,0	160—224
Kalk	23,51— 83,5	38,7—86,4
Chlor	13,3 — 32,0	14,2—18,9
Oxydierbarkeit als $KMnO_4$	10,7 — 55,69	10,6—29,9
NH_3	0 — 12,5	0— 1,5
N_2O_3	meist 0	in der Regel 0
N_2O_5	0, oft Spur	in der Regel 0

Beim Spreewasser war der Wasserstand von Einfluſs auf die Menge der gelösten Stoffe, namentlich auf die Höhe des Chlor- und Rückstandsgehaltes, die mit Zunahme der Wassermenge abnehmen. Die Oxydierbarkeit wuchs in diesem Falle. Die im Tegeler See gefundenen NH_3-Mengen und das zeitweise Auftreten von Nitraten darin hängen von meteorologischen Einflüssen ab. Der Keimgehalt im Spreewasser lag zwischen 940—360 000 im Kubikzentimeter; derselbe überschritt bei 38% der Proben die Zahl 10 000, bei 26% die Zahl von 100 000, und nur eine einzige Probe enthielt unter 1000 Keime. Dagegen enthielt das Tegeler Seewasser nur bei 8,3% der Proben 500—1000 Keime und bei 66% unter 100; 3 Proben enthielten über 1000 Mikroorganismen im Kubikzentimeter. Letzteres trat ein in der Schneeschmelzperiode. Die Keimarmut des W. vom Tegeler See läſst sich darauf zurückführen, daſs das weite Becken desselben wie ein Sedimentierungsbassin wirkt, indem die suspendierten Stoffe, und damit auch die Bakterien, zu Boden sinken können.

Durch die Filtration wurde der chem. Charakter des unfiltrierten W. fast gar nicht verändert, so daſs man mittels der Analyse feststellen konnte, ob eine in der Stadt entnommene Probe filtriertes Spree- oder Seewasser war. Die Filtration verringerte nämlich die Oxydierbarkeit nur um ein geringes, ebenso den Ammoniakgehalt; auf den Rückstand, Kalk u. namentlich auf das Chlor hatte sie keinen Einfluſs ausgeübt. In hervorragendem Maſse wirkte sie aber, was man namentlich am Spreew. beobachten kann, auf den Keimgehalt, der bei normaler Filtration meist unter 100 im ccm lag. In einzelnen Fällen (23 unter 59) zeigte sich aber eine groſse Anzahl von Mikroorganismen im Filtrate, u. immer, wenn dies eintrat, war auch eine Unregelmäſsigkeit im Betriebe der Filter nachzuweisen. Besonders oft finden Betriebsstörungen im Winter statt, wenn die unbedeckten 8 Filter in Stralau (Spreewasserwerk) zugefroren waren, und der von ihnen beanspruchte Wasserbedarf nur durch die drei bedeckten Filter geliefert werden muſste. Es filtrierten dann die letzteren mit sehr hoher Geschwindigkeit, und das Filtrat war infolge dessen sehr keimreich. Auch während des Sommers ist dasselbe Werk vielfachen Betriebsstörungen ausgesetzt, wenn der Konsum in der Stadt ein sehr groſser ist. Es fehlen nämlich dem Stralauer Werk Einrichtungen, welche seinen Betrieb von den Konsumschwankungen unabhängig machen, z. B. ein geräumiges Reinwasserreservoir, welche aber beim Tegeler Werk vorhanden sind. Die langjähr. Unters. des Leitungswassers innerhalb der Stadt haben gezeigt, daſs dasselbe sich im Röhrennetz nicht wesentlich ändert und in jeder Beziehung die Zus. hat, wie das W. in den Werken, von denen es herrührt. Man muſs also unbedingt den Schwerpunkt der Wasserunters. in die Kontrolle der Filter selbst verlegen, und diese müssen täglich

bakteriologisch untersucht werden, wobei man sich nicht etwa begnügen darf, das Mischwasser aller Filter zu entnehmen, sondern die Kontrolle hat sich auf jedes einzelne Filter zu erstrecken. Man erkennt aus den Unterss. sofort, dafs da, wo es sich um die Kontrolle eines Filterwerkes handelt, die chemische Analyse im Stiche läfst; dieselbe zeigt uns nur bei Versorgungen mit W. aus verschiedenen Versorgungsgebieten, woher das W. stammt, aber nicht die Gröfse des Reinigungseffektes. Letztere wird aber durch die bakteriologische Kontrolle sicher angegeben. Die Temperaturen des W. waren im Winter 0,5° und stiegen zur Sommerszeit bis auf 25° C. (Z. Hyg. 14. 250—92. Inst. für Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

B. Proskauer, *Beitrag zur Frage der Bleiaufnahme durch Quellwasser.* Die Stadt Calau wird durch ein weiches (2,1 deutsche Grade besitzendes) Grundwasser von aufserordentlicher Reinheit versorgt. Kaum zwei Monate nach Inbetriebsetzen der Wasserleitung wurden schwerere Bleiintoxikationen neben mehrfachen leichteren Erkrankungen, die gleichfalls als Bleivergiftung aufgefafst wurden, vom Kreisphysikus Dr. SIEHE beobachtet. Eine Unters. des W. aus allen Zapfstellen innerhalb der Stadt, welches am Morgen des nämlichen Tages entnommen war, ergab, dafs das W. während seines Stehens in den Röhren im Laufe der Nacht Blei, mitunter in bedeutender Menge, aufgenommen hatte. An manchen Stellen betrug der Bleigehalt weit über 10 mg im Liter. Das Calauer Leitungswasser enthielt viel freie CO_2, so dafs die daselbst herrschenden Verhältnisse an diejenigen erinnerten, welche z. Z. in Dessau (87. 1384. 1467) die Bleiaufnahme und die Erkrankungen verursachten, und über die WOLFFHÜGEL berichtet hatte (vgl. auch HEYER, 88. 1215). Auf dem Wege von der Quelle zu den Auslässen hatte das W. aufserdem noch Gelegenheit gefunden, Luft aufzunehmen, wie dies Sauerstoffbestimmungen bewiesen. Man hilft sich in Calau in zufriedenstellender Weise damit, die Bewohner zu verpflichten, morgens wenigstens 10 l W. aus der Hausleitung abzulassen, ehe man W. zum Bedarf entnimmt. Für neue Anschlüsse werden behördlicherseits lange Bleiröhren, die bisher die Strafsenleitung mit der Hausleitung verbanden, nicht mehr gestattet; es wird vielmehr die Verb. mit dem Stadtrohrnetz durch eiserne Röhren hergestellt, u. blofs am Schlusse der Hausleitung darf sich ein kurzes Bleirohr befinden. Die alten langen Bleirohre werden nach und nach durch Eisenrohre ersetzt. (Z. Hyg. 14. 292—98. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

R. Koch, *Wasserfiltration u. Cholera.* Vf. hebt hevor, dafs er stets behauptet habe, dafs nach den bisherigen Erfahrungen die unmittelbare Übertragung der Cholera von Mensch zu Mensch möglich sei, aber allem Anscheine nach nicht sehr häufig vorkomme, dafs dagegen den indirekten Übertragungen durch mancherlei Träger des Cholerakeimes bei den eigentlichen Epidemien und Massenausbrüchen der Krankheit die Hauptrolle zufalle, u. dafs das W. unter diesen Trägern wieder einer der wichtigsten sei. Aber niemals sei von ihm behauptet worden, dafs das W. der ausschliefsliche Träger des Cholerakeimes sei. In der letzten Epidemie hat allerdings das W. eine recht bedeutende Rolle gespielt; trotzdem kann man auch jetzt noch nicht wissen, ob das in Zukunft ebenso sein wird. Jedenfalls hat uns aber die Choleraepidemie des Jahres 1892 wiederum gezeigt, dafs wir auch in Zukunft alle Ursache haben werden, gerade der Wasserversorgung unsere gröfste Aufmerksamkeit zuzuwenden. Vf. setzt seine Ansicht über die Bedeutung des W. für die Verbreitung der Cholera an der Epidemie in den drei Nachbarstädten Hamburg, Altona und Wandsbeck auseinander, wo die eigentliche Epidemie auf das Gebiet des Hamburger Leitungswassers beschränkt blieb, während Altona und Wandsbeck meist von Hamburg eingeschleppte Cholerafälle hatte. In Hamburg wurde das Elbwasser unfiltriert genossen, Altona filtrierte das letztere in ausreichender Weise, und Wandsbeck erhält sein W. aus einem Landsee und reinigt dasselbe vorher durch Filtration. Vf. beschreibt, wie die Cholera an

der Grenze von Altona Halt machte, ja sogar alle Knickungen u. Biegungen der Grenzlinie Hamburg-Altona mitmachte. Auf Hamburger Seite waren zahlreiche Cholerafälle, auf Altonaer Seite nur ganz vereinzelte, die meist sich auf Verschleppung von Hamburg her zurückführen liefsen. Vf. widerlegt ferner den rein lokalistischen Standpunkt an der Hand der Erfahrungen, die er in Hamburg u. Altona gemacht hatte, und geht bei dieser Gelegenheit auf die Sandfiltration selbst ein, die nur dann Sicherheit biete, wenn alle bisher dafür bekannt gegebenen Kautelen strenge innegehalten werden (Fränkel und Piefke, **91**. I. 338). Wenn im Filterbetrieb irgend welche Störung eintritt, u. die Regeln, die für denselben nötig sind, nicht eingehalten werden können, dann zeigt sich dies sofort an der Beschaffenheit des Filtrates, welches zahlreichere Bakterien enthält, als bei normaler Funktion der Filter (Proskauer, vorst. Ref., **90**. II. 824; Plagge u. Proskauer, **87**. 1465). Solche Betriebsstörungen können aber verhängnisvoll werden, sobald das zu filtrierende Rohwasser Infektionskeime enthält. Dies beweist die Choleraepidemie, welche Altona im Winter 1893 hatte. Während das Altonaer Werk durch normale Filtration im Sommer 1892 die Bewohner vor der Epidemie schützte, trat eine solche ein, als Betriebsstörungen infolge des Zufrierens der offenen Filter sich einstellten.

Ähnlich wie in Altona im Winter 1893 lagen die Verhältnisse in Nietleben im Januar d. J. Auch hier war das ungenügend filtrierte Saalewasser der Träger des Infektionskeimes. Vf. schildert die in Altona und Nietleben vorgekommenen Filtrationsstörungen u. macht darauf aufmerksam, dafs auch das Stralauer Werk, das für Berlin das Spreewasser filtriert, an denselben Mängeln leidet (Proskauer, l. c.).

Betriebsstörungen sind aber nicht durch die chemische, sondern die bakteriolog. Kontrolle zu ermitteln, und Vf. stellt daher folgende Anforderungen: 1. Die Filtrationsgeschwindigkeit von 100 mm in der Minute darf nicht überschritten werden. Um dies durchführen zu können, mufs jedes einzelne Filter mit einer Einrichtung versehen sein, mittels welcher die Wasserbewegung im Filter auf eine bestimmte Geschwindigkeit eingestellt und fortlaufend auf das Einhalten dieser Geschwindigkeit kontrolliert werden kann. — 2. Jedes einzelne Filterbassin mufs, solange es in Thätigkeit ist, täglich einmal bakteriologisch untersucht werden. Es soll daher eine Vorrichtung haben, welche gestattet, dafs Wasserproben unmittelbar nach dem Austritt aus dem Filter entnommen werden können. — 3. Filtriertes W., welches mehr als 100 Keime im Kubikzentimeter enthält, darf nicht in das Reinwasserreservoir geleitet werden. Das Filter mufs daher so konstruiert sein, dafs ungenügend gereinigtes Wasser entfernt werden kann, ohne dafs es sich mit dem gut filtrierten Wasser mischt.

Um eine schnelle bakteriologische Kontrolle zu ermöglichen, empfiehlt es sich, die Gelatineplatten bei einer Temperatur von 22° im Brütapparat zu halten. Vielleicht läfst sich die Zeit der Unters. durch Verwendung von Agarplatten bei 37° noch erheblich weiter abkürzen. Für die Unters. des W. auf Cholera empfiehlt sich das vom Vf. (S. 88) publizierte Verf., nach dem es gelang, im filtrierten Saalewasser u. im Elbwasser Cholerabacillen nachzuweisen.

Die sogen. Hausfilter sind nicht im stande, pathogene Keime auf die Dauer zurückzuhalten. Viel besser steht es mit der natürlichen Filtration, welche das Regenwasser so reinigt, dafs es als Grundwasser keimfrei ist. Daher empfiehlt es sich, für die Wasserversorgung Grundwasser zu verwenden u. dieses mittels Röhrenbrunnen zu heben. Kesselbrunnen, mögen sie nun konstruiert sein, wie sie wollen, dürfen in Zukunft nicht mehr geduldet werden (Plagge und Proskauer **87**. 1465), wenn sie Verunreinigungen von der Bodenoberfläche her ausgesetzt sind. Ein Beweis für die Schädlichkeit solcher Kesselbrunnen liefert wieder einmal ein in Altona beobachteter Choleraausbruch in der Umgebung eines Brunnens, in welchen Unrat von oben her gelangt war. Man wird aber solche Kesselbrunnen durch Bedeckung mit einer

mehrere Meter betragenden Sandschicht vor Verunreinigungen von oben her schützen können; die Sandaufschüttung wird eine Filtration, d. h. ein Zurückhalten von Keimen bewirken. (Z. Hyg. **14**. 393—426. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

Georg Frank, *Bemerkungen zur Frage der Flufsverunreinigung.* Vf. kritisiert die Frage der Flufsverunreinigung, wie sie bisher in den Versammlungen des Deutschen Vereines für öffentliche Gesundheitspflege behandelt worden ist, u. wendet sich gegen die von PETTENKOFER geäufserten Ansichten (**91**. II. 73; **92**. I. 226), welche auf dem Standpunkte basieren, dafs überhaupt niemals durch das W., gleichgültig welcher Beschaffenheit, eine Erkrankung an Cholera oder Typhus hervorgerufen werden könne. Vf. setzt auseinander, wie das W. der Träger von Infektionsstoffen, die durch Fäkalien in dasselbe hineingelangten, geworden sei, und bedient sich hierfür der darüber vorliegenden Litteratur. Zur Beurteilung, ob ein W. durch die Aufnahme von Abwässern verunreinigt ist, können wir uns nicht der chem. Analyse, sondern nur der bakteriolog. Unters. bedienen.

Über den Keimgehalt nicht grob verunreinigter W. liegen nur vereinzelte Untersuchungen vor, die die Annahme zulassen, dafs sie nicht mehr als 500 Keime im Kubikzentimeter enthalten und nur ausnahmsweise infolge von plötzlichen starken Regengüssen oder rasch auftretender Schneeschmelze keimreicher werden. Dagegen sind bakteriologische Unterss. über stark verunreinigte Wasserläufe zahlreich vorhanden (Spree, Limmat, Isar, Rhein).

Die Verteidiger der Flufsverunreinigung haben aus den statistischen Erhebungen über den Einflufs derselben auf den Gesundheitszustand geschlossen, dafs eine solche Verunreinigung keinerlei schädliche Folgen habe. Mit Recht stellt aber Vf. den Satz auf, dafs die Verunreinigung eines Flusses mit städtischen Abwässern durchaus identisch mit der eines Brunnens mit Mistjauche sei. Eine solche Brunneninfektion kann Jahre lang bestehen, ohne dafs die Gesundheit der Personen, welche dieses W. trinken, auch nur im geringsten dadurch beeinträchtigt wird. Solange nur die Abgänge gesunder Menschen in das W. gelangen, bleibt der Schaden verborgen; fliefsen aber die Abgänge eines Typhus- oder Cholerakranken in das W. hinein, so ändert sich dies Bild. Noch vor kurzem konnte man darüber streiten, ob der Gesundheitszustand Hamburgs dadurch geschädigt würde, dafs das verunreinigte Elbwasser zur allgemeinen Wasserversorgung diene. Heute wird wohl niemand mehr einen solchen Zustand für unbedenklich halten und zu verteidigen wagen.

Solche Ansichten über die selbstreinigende Kraft eines Wasserlaufes, welche allein auf den Nachweis von Oxydationsprozessen oder das Auftreten von chlorophyllfreien und -haltigen Algen gestützt werden, müsse man mit Vorsicht aufnehmen, u. man mufs stets eine Kontrolle derselben durch bakteriologische Unterss. verlangen. Die Forderung, welche VIRCHOW vor 10 Jahren aufgestellt hatte, städtische Abwässer von den Flufsläufen fernzuhalten, und der selbstreinigenden Kraft nicht viel zu vertrauen, haben noch immer ihre volle Giltigkeit. Nur ausnahmsweise kann ein direktes Einleiten ungereinigter Abwässer zugestanden werden, erstens aus den sogen. Notauslässen, welche einen gewissen Anteil der Kanalwässer bei plötzlichen starken Regengüssen direkt in die Flüsse einleiten, zweitens aus solchen Städten, welche an Wasserläufen gelegen sind, auf denen nur geringer Verkehr stattfindet, und deren Ufergelände nur wenig bewohnt sind. (Hyg. Rundsch. **3**. Nr. 10. Sep. Abh. v. Vf. Wiesbaden.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

C. A. Pekelharing, *Über das Pepton Kühne's.* Vf. hielt sich auf Grund des Verhaltens der Verdauungsfil. für berechtigt, gegenüber SCHMIDT-MÜHLHEIM und SAL-

KOWSKI an der Meinung festzuhalten, dafs in ihrem Pepton die von diesen Autoren Propepton oder Hemialbumose genannte Subst. keineswegs fehlte, sondern nur infolge der Beimischungen mit den von ihnen gebrauchten Mitteln nicht gefällt werden konnte. Der Beweis, dafs das Pepton, welches von Ammonsulfat nicht gefällt wurde, thatsächlich albumosefrei war, ist auch von KÜHNE noch nicht geliefert worden; bei der Eiweifsverdauung werden eben Stoffe gebildet, welche die Fällung der von KÜHNE Albumosen genannten Verdauungsprodd. erschweren (**93**. I. 312). Die Subst., welche durch Behandeln der Fll. mit $(NH_4)_2SO_4$ in saurer u. alk. Lsg., h. u. k., im Filtrat bleibt, welche zwar die Biuretrk. noch giebt, in elementarer Zus. aber u. in einigen physik. Eigenschaften sich von Albumosen unterscheidet, darf deshalb noch nicht einen eigenen Namen beanspruchen, denn sie kann auch ein Gemenge von Albumosen und anderen Stoffen sein. Bei Gelegenheit seiner Blutgerinnungsverss. gelang es dem Vf., auch in einer Lsg. von (nach KÜHNE reinem) Amphopepton mittels Dialyse Albumose nachzuweisen (**92**. II. 535. 1022; NEUMEISTER **92**. I. 863). Entgegen dem Zweifel von KÜHNE konnte Vf. von neuem konstatieren, dafs, wenn die Verdauungsfl. erst durch Kochen bei schwach saurer Rk. von allem Koagulierbaren befreit ist u. dann bei Siedhitze mit Ammonsulfat gesättigt wird, in dem nach dem Abkühlen erhaltenen Filtrat durch Dialyse, dann durch Sättigen desselben mit $(NH_4)_2SO_4$ bei alk. dann bei saurer Rk., u. schliefslich bei Siedhitze noch Albumose nachgewiesen werden kann. Die entweder noch freie Essigsäure enthaltende oder neutralisierte Fl. giebt mit Metaphosphorsäure oder mit Trichloressigsäure einen Nd. von Albumose. Durch Beschreibung eines anderen Vers. beweist Vf., dafs man aus einer Lsg., welche nach KÜHNE nur Pepton enthalten und völlig frei von Albumosen sein sollte, letztere dennoch vorfindet; auch das GRÜBLER'sche Handelspräparat, Peptonum depurat. sicc., sowie das nach KÜHNE (**93**. I. 312) mittels Alkohol-Bariumcarbonat dargestellte Pepton gab mit Ammoniumsulfat Fällungen, bez. Trübungen, u. mit Trichloressigsäure Ndd. Um eine Verunreinigung mit der schwer durch Ammonsulfat auszufällenden Heteroalbumose handelt es sich hier nicht. Das nach der Fällung mit Trichloressigsäure erhaltene klare Filtrat giebt noch immer deutliche Biuretrk.; letztere wird nach Vfs. Ansicht durch teilweise gelöst gebliebene Albumose erzeugt.

Nach dem Vorstehenden mufs man es als erwiesen ansehen, dafs es unter den Prodd. der Eiweifsverdauung mittels Magensaft solche giebt, welche die Fällung der Albumose erschweren können. Pepton ist ein Name, mit welchem durch Verdauung von Eiweifs erhaltene Handelspräparate angedeutet werden; einem chem. Begriffe, wie unbestimmt auch, entspricht dieser Name bei der heutigen Terminologie nicht. (Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 43—49. 22/4. [31/3.].) PROSKAUER.

P. Welmans, *Über wässerige Morphinlösungen.* Salzs. Morphin l. sich in W. von 15° im Verhältnis 1 : 25, in kochendem W. 1 : 0,8, in h. W. erfolgt jedoch die Lsg. unter teilweiser Zers. und Gelbfärbung. Dieselbe ist bedingt durch Oxydation von Morphin zu Oxydimorphin. Und zwar scheint hierzu Sauerstoff in stato nascendi erforderlich zu sein, denn eine kalt bereitete Morphinlsg., zum Sieden erhitzt, färbt sich beim Durchleiten von Luft fast gar nicht. Vf. nimmt an, dafs der Sauerstoff entweder auf dem Morphin verdichtet oder locker additionell gebunden ist, und dann beim Lösen in h. W. plötzlich frei wird. Durch Oxydationsmittel, wie $KClO_3$ und H_2SO_4 oder H_2O_2, erfolgt gleichfalls Gelb-Braunfärbung der Morphinlsgg. Man soll daher beim L. von Morphin nicht über 40° hinausgehen und allzurasches L. durch heftiges Schütteln vermeiden, damit der Sauerstoff Zeit hat, zu entweichen, ohne Zers. herbeizuführen. Aus dem oxydierten Morphin läfst sich durch Reduktion kein Morphin regenerieren. (Pharm. Ztg. **38**. 375—76. Lab. BASSERMANN u. HERSCHEL. Mannheim.) MUHLERT.

Luigi Sabbatani, *Pharmakologische Untersuchung über das Jodmethylat des*

Phenylpyrazols. Das Jodmethylat hat auf die Endungen der motorischen Nerven eine lähmende Wirkung und verlangsamt den Herzschlag (bei Fröschen). Bei Säugetieren beobachtet man eine leichte Verlangsamung des Pulses und eine beträchtliche Vermehrung des Blutdruckes. Einw. auf die Temperatur ist nicht vorhanden. Das Jodmethylat wird von dem Organismus sehr leicht absorbiert u. durch den Harn unverändert wieder ausgeschieden. (Annali Chim. Farm. **17**. 209—29. April.) SACHSSE.

Arnold Voswinkel, *Sublimatverbandstoffe.* Nach VIGNON (**93**. I. 844) verhält sich Baumwolle Sublimatlsgg. gegenüber wie eine schwache Säure, u. diese Reaktionsfähigkeit wird durch einen Gehalt an Oxycellulose, die während der Bleichung entsteht, noch erheblich erhöht. Vf. bemerkt dagegen, daſs die Baumwolle niemals einen schwach sauren Charakter, sondern im Gegenteil einen schwach alkal. trägt. LINK und VOSWINKEL haben nachgewiesen (**90**. I. 972), daſs reine Cellulose selbst bei längerem Kochen mit Sublimatlsg. ohne jeden reduzierenden Einfluſs auf diese ist, auch solche Cellulose, die zuvor einen Bleichprozeſs durchgemacht hatten, und demnach nach VIGNON Oxycellulose hätten enthalten müssen. Die Oxycellulose kann für die Reduktion des Sublimats nicht in Frage kommen, die im Gegenteil fast ausschlieſslich auf einen Xylangehalt der Watte zurückzuführen ist. (Pharm. Ztg. **38**. 299. 13/5.) SACHSSE.

F. Guiraud, *Bereitung von Borwasser.* Für das Borsäure enthaltende W., welchem Vf. eine groſse Bedeutung zuschreibt, hat er besonders konstruierte Tonnen von der Gestalt eines konisch geformten Stammes in den Krankenhäusern verwendet. Das W., welches in diese Tonne einflieſst, nimmt automatisch Borsäure auf; D. der Lsg. beträgt 1,015. (J. Pharm. Chim. [5.] **27**. 468—71. 1/5. Bordeaux.) PROSK.

Herm. Hager, *Dulcin, ein neuer Süſsstoff. Dulcin, p-Phenetolcarbamid*, bildet sehr kleine nadel- u. säulenförmige, farblose Krystalle, $CO<^{NH.C_6H_4OC_2H_5}_{NH_2}$, swl. in W. Es ist l. in 700 Tln. W. von 15—18°, in 800 Tln. W. bei 8—10°, in 25 Tln. 90%ig. A., in 80 Tln. 45%ig. A. u. in 460—480 Tln. Glycerin. Die wss. Dulcinlsg. ist wochenlang beständig, auch bei Ggw. von Zucker u. Stärkemehl. Mit Dulcin versetzte ungesalzene Fleischbrühe zeigte erst nach 10 Tagen einen schwach auf Sepsis hindeutenden Geruch. Dulcin ist kein Antiseptikum, wohl aber ein Antizymotikum. Für den Geschmack ausreichende Mengen (0,3—0,6—1,0 g pro die) sind völlig unschädlich; nach Genuſs von 2 g treten keine bemerkenswert lästige Wirkungen auf. Dulcin bewirkte meist eine sehr unbedeutende Minderung der Pulsfrequenz. Es ist 200—250mal süſser als Rohrzucker u. angenehmer im Geschmack als Saccharin. — Chinin, Conchinin, Cinchonin, besonders die l. Salze dieser Alkaloide, lassen sich mit Dulcin ebenso wenig wie mit Saccharin süſs machen, wohl aber die fast unl. Salze derselben: z. B. Chinin- und Conchinintannat. — Die Firma J. D. RIEDEL liefert Dulcintabletten von 0,25 g Gewicht u. 0,025 g Dulcingehalt. Diese Tabletten zerfallen in W. sehr leicht. 1 Tablette entspricht 5,0 g Zucker. Dulcintabletten sind für Kinder u. Diabetiker bestimmt. Vf. empfiehlt noch Gemische aus 95 Tln. Lävulose u. 5 Tln. Dulcin, ferner eine Mischung von 95 Tln. Glycerin u. 5 Tln. Dulcin. Tiere nehmen Dulcin ohne Widerstreben, während sie Saccharin verschmähen, das nach PLUGGE die Verdauung verlangsamt. (Pharm. Post **26**. 233—34. Frankfurt a. O.) HEFELMANN.

H. Thoms, *Über Dulcin (p-Phenetolcarbamid).* Werden p-Phenetidin u. Harnstoff bei 160° einige Stunden erhitzt, so erfolgt unter NH_3-Abspaltung Bildung von p-Phenetolcarbamid:

$$CO<^{NH_2}_{NH_2} + H_2NC_6H_4OC_2H_5 = CO<^{NHC_6H_4OC_2H_5}_{NO_2} + NH_3.$$

Daneben entsteht Di-p-phenetolharnstoff — ein in W. unl., in A. wl., nicht süfs schmeckender Körper vom F. 224° —, derselbe läfst sich jedoch durch Erhitzen mit äquimolekularen Mengen gewöhnlichen Harnstoffs im Autoklaven auf 160° in p-Phenetolcarbamid überführen. Dieselbe Überführung gelingt auch mit carbamins.- u. mit kohlens. Ammoniak, doch sind die Ausbeuten schlecht, indem durch das dabei sich bildende W. ein Teil des Dulcins in p-Phenetidin und CO_2 gespalten wird. — Das Dulcin hat F. 173—174°, l. bei 15° in 800 Teilen W., bei 100° in 50 Teilen W., l. in 90%igem A. im Verhältnis 1 : 25. Über den F. erhitzt, verwandelt es sich unter Ausstofsung ammoniakalischer Dämpfe in Di-p-phenetolcarbamid. Reines D. löst sich farblos in konz. Schwefels. Es wird von der Firma J. D. Riedel auch in Tabletten von 0,25 g (= 5 g Rohrzucker) in den Handel gebracht. (Pharm. Centr.-H. **34**. 280—81. [4/5.*] Pharm. Ges. Berlin.) Muhlert.

J. Stahl, *Die physiologische Wirkung des Dulcins auf den Tierkörper.* Bei Einführung von Dulcin in die Speiseröhre oder direkt in den Magen von Kaninchen wurde bei gröfseren Gaben (1—2 g) vorübergehende Störung der Efslust und eine Herabsetzung der Körperwärme im Maximum um 0,8° beobachtet, am nächsten Tage waren die Tiere aber stets wieder normal. Bei täglicher Verabreichung von 1 g während 7 Tagen verhielt sich das Tier vollkommen normal u. war eine schädigende Wirkung nicht ersichtlich. Ebensowenig konnte eine solche bei subkutaner Injektion (0,0225 und 0,0645 g) beobachtet werden. Zu ähnlichen Resultaten gelangte Kossel. Erst bei sehr hohen, in der Praxis nie denkbaren Gaben, traten Verfallerscheinungen ein; bei Aufhören der Gaben erholten sich aber die Tiere sehr bald wieder. Ewald hat Verss. bei Menschen angestellt, und findet das Dulcin ebenfalls unschädlich, auch wird der rein süfse Geschmack desselben auf die Dauer nicht ekelerregend. (Pharm. Centr.-H. **34**. 281—82. [4/5.*] Pharm. Ges. Berlin.) Muhlert.

Masius und **Van Aubel**, *Digitoxin.* Während Schmiedeberg das Digitoxin wegen seiner schwierigen Dosierung für die therapeutische Verwendung als ungeeignet ansah, glauben Vff., diese Schwierigkeit sei nicht vorhanden. Gaben von täglich 1,5 mg, welche während 2—3 Tage dargereicht wurden, erzielten alle therapeutischen Wirkungen des Digitalins, ohne dafs Giftwirkungen oder Reizungen auf die Verdauungswege sich einstellten. Subkutan, in Mengen von 1 mg Hunden beigebracht, hatte das Digitoxin gleichfalls keine toxischen Erscheinungen verursacht. Für Injektionen empfiehlt sich eine Lsg. von 20 mg Digitoxin in 2 g Chlf., 26,5 g 94%igem A. und 48 g W. Diese Fl. dient zu 80 Injektionen, die dreimal täglich in dreistündlichen Zwischenräumen zu je 1 g (also im Laufe des Tages $^3/_4$ mg Digitoxin) verabreicht werden. Das Digitoxin ist leicht krystallisiert zu erhalten. In allen dringenden Fällen, bei Collapsus ganz besonders, ist das Digitoxin anderen Excitantien, wie dem Caffeïn oder Natriumbenzoat, überlegen. (Acad. Royale de Med. Belgique Proc. 1893. 51—52. [29/4.*]; Apoth.-Ztg. **8**. 251.) Proskauer.

Richard Friedländer, *Über Nebenwirkungen und Intoxikationen bei der Anwendung neuerer Arzneimittel. Pental.* Vf. stellt die Litteratur über das Pental zusammen, aus welcher ersichtlich ist, dafs dasselbe nicht frei ist von unangenehmen und sogar gefährlichen Nebenwirkungen. In Wien ist sogar ein Todesfall infolge von Pentalisierung vorgekommen. Ein Excitationsstadium ist durchaus nicht selten, während der Narkose treten krampfhafte Spannungen der Muskelgruppen auf; eine Beeinflussung der Atmung ist gleichfalls beobachtet worden. Nach beendeter Narkose wurden häufiger Störungen des Allgemeinbefindens gesehen, so dafs das Pental trotz der vielen guten Eigenschaften kaum besondere Vorzüge anderen Anästhetica gegenüber zu geniefsen scheint. (Therap. Monatsh. 1893. Jan., Fortschr. Medic. **11**. 330—31. Berlin.) Proskauer.

Paul Lohmann, *Salipyrin, Tolypyrin, Tolysal.* HENNIG (**93**. I. 844) hat über das Tolysal eine klinische Studie veröffentlicht, in welcher die Vorzüge des Präparates gerühmt werden. Als Homologes des Salipyrins war es aber von vornherein möglich, zu schliefsen, dafs es diesem in arzneilicher Wirkung gleichkommen werde. Die oben bezeichneten drei Verbb. sind nach einem Verf. dargestellt, welches sich mit nur unwesentlichen Abänderungen von dem KNORR'schen Antipyrinpatente unterscheidet, was Vf. ausführlicher begründet. Derselbe ist ferner der Meinung, dafs der therapeutische Wert des Salipyrins nur in einer Abschwächung der Antipyrinwirkung bestehe; die Herabminderung der Löslichkeit des Antipyrins durch Überführung in sein Salicylat sei keine Leistung von besonderer Bedeutung. — Über das Tolypyrin führt Vf. ebenfalls verschiedene ärztliche Äufserungen an, aus denen hervorgeht, dafs diesem lediglich die Antipyrinwirkungen zu Grunde liegen. Der angeblich billigere Preis käme in Wirklichkeit nur bei den Salicylaten in betracht, ist aber scheinbar nur niedriger wie der Preis des Antipyrins selbst. In Wirklichkeit habe ein auf Umwegen dargestelltes einfaches Salz immer nur eine Verteuerung zur Folge. (Pharm. Ztg. **38**. 273—75. 3/5.) PROSKAUER.

J. D. Riedel, *Salipyrin, Tolypyrin und Tolysal.* LOHMANN (s. vorst. Referat) hatte die vom Vf. vorgestellten drei Ersatzmittel des Antipyrins in Übereinstimmung mit O. LIEBREICH einer absprechenden Kritik unterzogen, wogegen Vf. in animoser Weise Einspruch erhebt. Vf. verwahrt sich entschieden dagegen, das KNORR'sche Antipyrinpatent umgangen zu haben bei der Darst. des Salipyrins, d. h. des salicylsauren Antipyrins. Vf. erhält *Salipyrin* in einer einzigen Operation u. in quantitativer Ausbeute durch Erhitzen molekularer Mengen Phenylhydrazin, Acetessigester u. Salicylsäuremethylester mit sehr wenig HJ. Phenylhydrazin u. Acetessigester geben beim Zusammenbringen unter Austritt von W. die Verb. $C_6H_{10}O_2$ (wie schon vor KNORR's Patent bekannt war), welche bereits beim Stehen A. abspaltet und Methylphenylpyrazolon liefert. KNORR erhitzt die Verb. $C_6H_{10}O_2$ zur Überführung in Methylphenylpyrazolon. Während nun KNORR das Methylphenylpyrazolon durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge CH_3J unter Druck in Dimethylphenylpyrazolon verwandelt, läfst Vf. Salicylsäuremethylester auf Methylphenylpyrazolon bei Gegenwart von etwas HJ einwirken; HJ bewirkt hierbei die Übertragung des CH_3 aus dem Methylester der Salicylsäure auf das Methylphenylpyrazolon, worauf das entstandene Antipyrin mit der frei gewordenen Salicylsäure sich zu Salipyrin verb. Diese Übertragung des CH_3 mittels HJ sieht Vf. als das wesentliche seiner Erfindung an, welche Vf. zuerst in Abhängigkeit von dem KNORR'schen Patent durch ein Patent geschützt wurde, das später wieder entzogen wurde, da die Beschwerdeabteilung des Patentamtes die Methylierung des Methylphenylpyrazolons an und für sich als in das KNORR'sche DRP. 26 429 fallend ansah. Dem ungünstigen Urteile LIEBREICH's über den therapeutischen Wert des Salipyrins, das nur die Wirkung des Antipyrins verlangsame, stellt Vf. günstige Urteile anderer Mediziner gegenüber.

Die Angriffe LIEBREICH's und LOHMANN's auf *Tolypyrin* u. *Tolysal* gipfeln im wesentlichen in dem Satze, dafs von einer Einführung der CH_3-Gruppe in den Benzolrest des Antipyrins ein Vorteil nicht zu erwarten sei. Demgegenüber weist Vf. darauf hin, dafs Formanilid u. Acetanilid, Acetanilid u. Acettoluid, Phenol u. Kresol, Theobromin u. Caffeïn, Morphin u. Codeïn, Methylphenylpyrazolon u. Dimethylphenylpyrazolon Verbb. sind, von denen die je zweite um eine CH_3-Gruppe von der ersten abweicht, in ihrer Wirkung wesentlich verschieden sind. Von den weiteren Mitteilungen Vfs. dürfte nur noch die interessieren, dafs das Tolypyrin auch unter das KNORR'sche DRP. fällt. — Tolysal ist methyliertes Salipyrin. (Pharm. Ztg. **38**. 315—17. Berlin.) HEFELMANN.

Oskar Liebreich, *Erwiderung auf die Angriffe der Herren J. D. Riedel.* Vf.

spielt seine Erwiderung gegen die Firma RIEDEL zunächst auf das persönliche Gebiet über u. giebt die Gründe an, weshalb letztere (s. vorst. Ref.) den Anschauungen des Vfs. über das Tolypyrin, Tolysal u. Salipyrin andere als wissenschaftliche Motive unterlegte. (Wir können auf diese Erörterungen, weil sie keine wissenschaftlichen Thatsachen anführen, nicht näher eingehen. D. Ref.) Vf. hat mit dem Tolypyrin einen einzigen Tiervers. angestellt, welcher zeigte, daſs dieses reizender u. weniger anästhesierend wirkt, als Antipyrin, was für die praktische Verwertung als Antineuralgicum in diesem Falle wesentlich ins Gewicht fällt. Wenn diese Verschlechterung auch der Methylgruppe zuzuschreiben ist, so spricht dies doch nicht gegen die Behauptung des Vfs., daſs ihr Eintritt in das Mol. keine essentielle Änderung der Eigenschaften desselben herbeiführe, da man es hier nur mit einem quant. Unterschied einer bestimmten Eigenschaft zu thun habe. Die geringe Wirksamkeit bei schmerzhaften Zuständen bestätigt auch GUTTMANN (**93**. I. 844). Im übrigen steht Vf. auf dem Standpunkte LOHMANN's (s. o.). (Pharm. Ztg. **38**. 383—85. 21/6. Berlin.) PROSK.

Felix Goldmann, *Uricedin*. Unter diesem Namen verkauft man eine pharm. Spezialität, die als das bewährteste Mittel gegen alle Krankheitsformen der Harnsäurediathese, wie Gicht, Podagra, Rheumatismus, Gallensteine, Nierensteine, Harngries etc. vom Fabrikanten hingestellt wird. Das Mittel ergab sich lediglich als ein mechanisches Gemenge folgender Zus.: 30 Na_2SO_4, 10 Na_2CO_3 und 60 Na-Citrat. (Pharm. Ztg. **38**. 317—18. Elberfeld.) HEFELMANN.

Müller, *Über den chemischen Einfluſs des Lichtes auf das Jodoform*. Das Jodoform, in Glycerin, in W. u. wss. Lsgg. aufgelöst, wird weder durch zerstreutes Tageslicht, noch durch direktes Sonnenlicht beeinfluſst. Lsgg. von Jodoform in A. u. Ä. ändern sich im zerstreuten Tageslicht zwar gar nicht, werden aber durch direkte Sonnenstrahlen unter Abscheidung von Jod zersetzt. Die Lsg. in Öl u. Fetten wird schon durch zerstreutes Tageslicht zersetzt, doch erreicht die Zers. keinen hohen Grad. Sehr schnell geht die Abscheidung von Jod in einer Lsg. von Chlf. vor sich; schon nach 5—10 Min. wird die Lsg. violett. Diese Zers. wird schon durch Lampenlicht bewirkt. Das Verhalten des Jodoforms in Chlf., von welchem jenes aus Glycerin- u. wss. Lsgg. ausgeschüttelt werden kann, läſst sich zur Erkennung der unverändert gebliebenen Verb. verwerten u. zeigt, daſs das Jodoform in der erwähnten Lsg. als solches enthalten sei u. sich nicht in der Weise zersetzt, daſs das freigewordene Jod sich mit dem Glycerin, dem Gummi etc. verbindet. Auſser dem Jodoform zeigt auch das Jodol das geschilderte Verhalten in Chlf. Man ist mit Hilfe der Chlf.-Rk. im stande, einmal nachzuweisen, daſs das Jodoform vom menschlichen Körper als solches resorbiert wird, u. dann festzustellen, ob in tierischen Sekreten nach Applikation von Jodoform dieses als solches unzersetzt vorhanden sei, oder ob es sich um eine Wirkung des bereits abgeschiedenen Jods handele. (Pharm. Ztg. **38**. 368. 14/6. Posen.) PROSKAUER.

Vizern, *In Wasser lösliches Kreosot*. CARLES hat als Lösungsmittel für Kreosot die Tinktur von Panamaholz angegeben. Auf 10 g Kreosot nimmt man 60 g Tinktur von Panamaholz und 80 g W. Es fragt sich nun, ob die Quillayatinktur ein völlig für den Organismus indifferentesMittel sei. Nach CAUVET soll sie diuretisch wirken; auch ist die toxische Wirkung des Saponins schon längst bekannt. Die Ggw. des A. in der Lsg. ist für die Anwendung derselben nicht ohne Bedeutung. Vf. empfiehlt als Ersatz für Quillaya „Amygdalinseife"; diese mediz. Seife löst das gleiche Vol. Kreosot auf. (J. Pharm. Chim. [5.] **27**. 593—94. 15/6.) PROSKAUER.

Johannes Mörbitz, *Über Rhabarberwurzel aus Bessarabien*. Vf. beschreibt die anatomischen Merkmale dieser Rhabarberwurzel, welche gepulvert heller braungelb ist, als die chinesische Droge. Ihr Feuchtigkeitsgehalt betrug 10%. Die Bestimmung der Chrysophansäure u. des Emodins geschah nach dem Verf. von BEILSTEIN

(Ausziehen mit Bzl. und Trennung beider durch Sodalsg.; **82**. 404). Es wurden 0,85% *Chrysophansäure* und 0,25% *Emodin* gefunden. Die Darst. des purgierend wirkenden Prinzips des Rhabarbers, der Cathartinsäure, gelang nicht. Die Wurzel wirkt nicht purgierend. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 241—42. 18/4. Lab. Pharm. Ges. St. Petersburg.) PROSKAUER.

J. J. Arnaudon und **Ubaldini**, *Über die Iatropha Curcas und das Öl, welches sie enthält.* Die sehr giftige und heftig zum Erbrechen reizende Frucht der zu den Euphorbiaceen gehörenden, in den heifsen Klimaten vorkommenden Iatropha Curcas sitzt in einer drei- oder vierteiligen Kapsel, u. besitzt Eiform mit drei Einschnürungen und ein Gewicht von 5—7 dcg. Sie besteht aus einer rauhen, äufserlich schwarzen Schale, und dem von einer dünnen, papierartigen Haut eingehüllten Kern. Durch Extraktion mit Ä. wird ein fast farbloses, sirupöses Öl vom D. 1,915 erhalten, und zwar ca. 37% vom Kern. Es l. sich in k. A. etwas schwerer wie Ricinusöl. Wird es mit wenig A. behandelt, so bleiben dicke, in der Kälte erstarrende Öltropfen zurück. Das Öl enthält 7,2% W., 37,5% Fette, 55,3% eines Gemisches von Glucose, einer stärkeartigen Substanz, Albumin, Caseïn u. Mineralbestandteilen. Die in dem Öl enthaltenen Fettsäuren haben F. 40—50°, mit Kali destilliert, liefern dieselben Caprylalkohol. Das Öl scheint daher dem Ricinusöl nahe zu stehen. Flüchtige Fettss. sind nur wenig vorhanden. Die Abkochung der braunen Rinde zieht auf ungebeizter Seide mit einer sehr beständigen grauen Farbe. (Mon. scient. [4.] **7**. 447 bis 449.) MUHLERT.

Alexander Gensz, *Über die Cathartinsäure der Senna.* Vf. giebt folgende Darst. des wirksamen Bestandteiles der Senna (*„Cathartinsäure"*) als zuverlässig an. Die Sennesblätter werden mit h. W. übergossen und 24 Stdn. stehen gelassen. Der Auszug wird dann im Vakuum eingedampft, und der Rückstand zweimal mit dem gleichen Vol. 95°ig. A. durchgeschüttelt, die alkoh. Auszüge werden mit neutralem Bleiacetat gefällt, und der Nd. gut ausgewaschen, dann in A. suspendiert und mit H_2S zersetzt, ausgeblasen, dann $^1/_2$ Stunde am Rückflufskühler erwärmt, filtriert, u. das PbS nochmals mit A. extrahiert. Die alkoh. Extrakte werden dann mit Ä. gefällt, und der Nd. in A. gel. und bei 50° eingetrocknet. Man erhält so eine rotbraune, durchscheinende M. Die Ausbeute beträgt ca. 6—7‰. Die Substanz ist amorph, wl. in kaltem W., ll. in h. W., sll. in 30—40%ig. A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., PAe. — Das Präparat wirkt in Gaben von 0,1—0,15 abführend nach ca. 5 Stunden, und zwar schmerzlos und sehr sicher. (Diss. Dorpat 1893; Pharm. Post **26**. 281—82.) MUHLERT.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. A. Mac Mahon, *Die mikroskopische Analyse der gesteinsbildenden Mineralien. Mit 2 Tafeln.* Die Arbeit enthält eine Fülle eigener Beobachtungen unter steter Berücksichtigung der vielen von anderen Autoren veröffentlichten Untersuchungen über den gleichen Gegenstand. Sie zerfällt in drei Teile, deren erster der Schilderung der eingehaltenen Untersuchungsmethode gewidmet ist. Der Vf. bedient sich ausschliefslich der Sulfate der Basen (metallische Salze sind, wie schon in der Überschrift angedeutet ist, ausgeschlossen), die er direkt oder nach vorhergegangener Behandlung mit Fluorwasserstoff oder nach Schmelzung mit Soda herstellt. Er wählt gerade die schwefels. Salze, weil diese am meisten charakteristische Mikrokrystalle bilden, und weil sie sich unter Anwendung eines durch Chloroform verd. Kanadabalsams am besten konservieren lassen. Der zweite Teil giebt in Tabellenform Aufschlüsse über das Verhalten dieser Sulfate u. Mkr. nach Krystallform und

optischen Rkk., während im dritten Teile die wichtigeren Basen ausführlicher besprochen werden. Noch macht der Vf. darauf aufmerksam, dafs die von ihm eingehaltene Methode auch vorzüglich geeignet ist, die Reagenzien auf Reinheit zu prüfen, und zeigt an einer Reihe von Fällen, mit wie grofsen Schwierigkeiten, die mitunter sogar an Unmöglichkeit grenzen, die Beschaffung vollkommen reiner Reagenzien verbunden ist. (Min. Magaz. London. **10**. 79—122. 1/3. [12/4. 92.*].) NIES.

J. W. Judd, *Weitere Beobachtungen über die lamellare Struktur des Quarzes. Mit 2 Tafeln.* In Fortsetzung früherer Unterss. (**88**. 1286) kam eine von F. H. BUTLER konstruierte, einem Schraubstocke ähnliche Maschine zur Verwendung, die einen aufserordentlich hohen Druck auf die zu prüfenden Quarzstücke auszuüben vermag. Als Resultate sehr mannigfaltiger Experimente u. Unterss. u. Mkr. kommt JUDD zu dem Schlusse, dafs der Quarz eine Art von Dimorphismus zeige. Die eine Modifikation, der *stabile („stable")* Quarz besitzt keine Tendenz zur lamellaren Struktur; optisch ist er bald rechts, bald linksdrehend, oft ganz ungefärbt und, wenn gefärbt, meist gelblich. Der *labile („unstable")* Quarz ist meist ungefärbt oder, wenn gefärbt, meist amethystfarben. Die ihn zusammensetzenden Lamellen, in ihren Dimensionen sehr wechselnd, bestehen abwechselnd aus rechts und links drehender Substanz und liegen in normalem Zustande parallel zu R u. —R. Werden dickere Schliffe, senkrecht zur Vertikalaxe geschnitten, unter gekreuzte Nikols gelegt, so treten gelblich graue Polarisationsfarben in ordensbandartiger Abwechslung auf, während die Grenzlinien zwischen den einzelnen Lamellen fast schwarz erscheinen. Beim Anätzen mit Flufssäure zeigen sich die Ätzfiguren, dem Wechsel der Lamellen entsprechend, verschieden angeordnet. Auf der Bruchfläche läfst sich beim lamellaren Quarz oft eine wellige Struktur („rippling"), durch Interferenz mehrerer Wellensysteme wohl auch eine Guillochenstruktur („engine-turning") beobachten. Viele Quarze bestehen gleichzeitig aus stabilen und labilen Partien in sehr verschiedenem Mengeverhältnis und ebenso verschiedener Verteilung, doch läfst sich immer hinsichtlich der letzteren ein Bezug zur krystallographischen Symmetrie nachweisen. Sehr starker Druck giebt dem labilen Quarze u. den Mengungen beider Modifikationen die lamellare Struktur, doch kehrt der ursprüngliche Zustand beim Nachlassen des Druckes fast gänzlich zurück. Erhitzt man die Proben, so verschwinden zwar sowohl bei dem stabilen, wie bei dem labilen Quarz die etwa vorhandenen Färbungen, doch ohne sonstige Einwirkung auf den molekularen Zustand. (Min. Magaz. London. **10**. 123—35. 1/3. [12/4. 92.*].) NIES.

G. A. J. Cole, *Über die Tutenmergel- („cone-in-cone") Struktur. Mit 3 Figg.* Seine mkr. Unterss. führen den Vf. zu dem Resultate, dafs die Tutenmergelstruktur ein Spezialfall der radialstengeligen ist, bei der die Krystallisationskraft des Kalkspats über die dünnen Zwischenmittel von thonigem Material hinweg wirkt, ähnlich wie makroskopisch die unter dem Namen „Krystallisierter Sandstein von Fontainebleau" bekannten Gemenge von Kalkspat u. Sand die Kalkspatrhomboëder erkennen lassen, oder wie Staurolith- u. Andalusitkrystalle u. Mkr. ein Minimum nur der betr., die Form bedingenden Substanz zeigen, während die Hauptmasse der Krystalle fremde Einschlüsse sind. (Min. Magaz. London. **10**. 136—41. 1/3. [12/4. 92.*].) NIES.

W. J. Lewis, *Notiz über einen Turmalinkrystall.* Der aus Ceylon stammende braune Krystall ist durch das Auftreten der seltenen Fläche — R neben + R am analogen Pol ausgezeichnet. Die Gröfse des Krystalls ist 12 zu 6 mm. (Min. Magaz. London. **10**. 142. 1/3. [14/6. 92.*].) NIES.

J. St. Thomson, *Notiz über ein eigentümliches Vorkommen von Bleiglanz.* In einem dem Old red angehörigen Sandsteine, der in seinen oberen Lagen im Kontakt mit einem vulkanischen Gesteine etwas verglast ist, kommen Hohlräume von Hasel-

nufsgröfse vor, die, in einen zarten Thon eingebettete Bleiglanzkrystalle enthalten, nie mehr als einen in jedem Hohlraume. Die höchstens 12 mm grofsen Krystalle bestehen aus dem Würfel, seltener auch aus dem Oktaeder, noch seltener sind Zwillinge. (Min. Magaz. London. **10**. 143—44. 1/3. [14/6. 92.*].) NIES.

A. Dick, *Über Geikielith, ein neues Mineral von Ceylon.* In Ergänzung einer Notiz (vgl. **93**. I. 1085), wo übrigens als Benenner der Spezies irrtümlicherweise FLETCHER angeführt ist, sei der Originalmitteilung noch folgendes entnommen: Der genauere Fundort ist Rakwana oder Rackwanne im Distrikt von Collonnagam, Ceylon, unter 80° 40′ östl. Länge von Greenwich und 6° 25′ nördl. Breite. Es ist oft verwachsen mit einem blafsgelben Mineral, das 99,2% TiO_2 enthält, also *Rutil* ist. Die äufsere Ähnlichkeit des neuen Minerals mit dunklem Rutil ist so grofs, dafs der Vf. Verwechslungen mit diesem für sehr leicht möglich hält u. zur Prüfung des in den Sammlungen vorhandenen Materials auffordert. Die bläulich oder bräunlich schwarzen Körner besitzen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einer Richtung und sind optisch einaxig.

Die Werte der Analyse (A) führen sehr genau zu der Formel $MgTiO_3$ (B), derjenigen des dem Perowskit entsprechenden Magnesiumtitanats.

	TiO_2	MgO	FeO	Summe	D.
A.	67,74	28,73	3,81	100,28	3,98—4,00
B.	66,67	33,33	—	100	—

(Min. Magaz. London. **10**. 145—47. 1/3. [14/4. 92.*].) NIES.

L. Fletcher, *Über Baddeleyit (natürliche Zirkonerde) von Rakwana, Ceylon. Mit 2 Figg.* (vgl. die vorläufige Notiz **93**. I. 1085). Obgleich zur Unters. nur ein einziges, wenig mehr als 3 g schweres Fragment vorlag, konnte der Vf. doch durch eine ganze Reihe von Rkk. beweisen, dafs das mit dem oben beschriebenen *Geikielith*, DICK, zu Rakwana, Ceylon, vorkommende Mineral nur aus Zirkonerde besteht. Die Messungen ergaben in Übereinstimmung mit den Resultaten der optischen Unters. ein monoklines System mit a : b : c = 0,9768 : 1 : 1,0475 : ac = 98° 40′, während die künstlichen Krystalle der Zirkonerde nach NORDENSKIÖLD quadratisch (isomorph mit Zinnstein und Rutil), nach LÉVY u. BOURGEOIS dimorph (quadratisch u. hexagonal) sind. Das Mineral zeigt starke negative Doppelbrechung, ist dichroitisch (grünlich gelb bis braun) und hat eine D. von 6,025.

In einer Nachschrift wird das Verhältnis des *Baddeleyits* zu HUSSAK's *Brazilit* (**93**. I. 1085; **92**. II. 141) besprochen. Dieses Mineral hatte HUSSAK zu St. Pauli, Brasilien, als einen accessorischen Bestandteil des von O. DERBY *Jacupirangit* genannten augitischen Gesteins aufgefunden und als ein Tantaloniobat der Yttriumceriumgruppe bestimmt. Dagegen fand BLOMSTRAND in einer ihm von HUSSAK zugesandten Probe nur Zirkonerde, u. da auch die von HUSSAK angegebenen krystallographischen Konstanten (unter Verdoppelung der c-Axe a : b : c = 0,98594 : 1 : 1,02182 : ac = 98° 45,5′) mit den von FLETCHER für Baddeleyit gefundenen übereinstimmen, so sind wohl sicher beide Mineralien identisch, dem auch nach einer brieflichen Mitteilung HUSSAK unter Rücksichtnahme des Namens Brazilit beistimmt. Auch für die Differenz der D. (Brazilit = 5,006, Baddeleyit = 6,025) giebt FLETCHER eine auch sonstige Widersprüche auf einfache Weise auflösende Erklärung. Mit dem Baddeleyit zusammen fand sich ein äufserlich ihm zum Verwechseln ähnliches Mineral mit der D. 4,9, das nach der von G. T. PRIOR durchgeführten chemischen Untersuchung *Fergusonit* ist. Die gleiche Vergesellschaftung für das brasilische Vorkommen vorausgesetzt, hat HUSSAK seine ersten chemischen Bestimmungen und die Bestimmung der D. an Fergusonit vorgenommen, wogegen sich seine krystallographischen Messungen, sowie BLOMSTRAND's Analyse auf Baddeleyit beziehen. (Min. Magaz. London. **10**. 148—60. 1/3. [25/10. 92.*].) NIES.

A. Gautier, *Über mineralische Phosphate organischen Ursprungs und eine neue Art Phosphorite.* Die Plateaux des Departements l'Herault werden von Nummulitenkalk gebildet, der, wie sich an den Gehängen der eingeschnittenen Thäler beobachten läfst, diskordant dem Devon aufgelagert ist. An der Grenze zwischen beiden Formationen finden sich zahlreiche Höhlen, unter denen die der Minerva oder la Coquille (1100 m lang) die gröfste ist. Der Grund der Höhlen ist mit der durch den Vf. näher untersuchten Erde gelegentlich in sehr bedeutender Mächtigkeit erfüllt, und zwar tritt diese Erde auch da, wo die Höhlen fehlen, als Zwischenschicht zwischen dem Devon und Nummulitenkalk auf, die Undulationen der Oberfläche des Devons ausebnend, sowie Spalten des Nummulitenkalkes erfüllend. Die Auffindung eines zweibasischen Calciumphosphates von der Zus. (H_8CaPO_6) des *Brushits* aus dem Guano gab die erste Veranlassung zum näheren Studium der Erde, die aus blauem oder rotem Thon mit Sand-, Kalk- u. Gipskonkretionen besteht u. zahlreiche Knochen von diluvialen Höhlentieren enthält. Mehrfache Analysen, die der Arbeit beigegeben sind, zeigen zwar grofse Differenzen, stimmen aber darin überein, dafs neben dem Calciumphosphat auch ein Aluminiumphosphat vorhanden ist, während bei allen sonstigen Phosphoriten der Calciumgehalt mehr als ausreicht, die Phosphorsäure zu binden. Diese zwei Phosphate sind mit einander nur gemengt und bilden keine Doppelsalze, was durch die Auslaugung des Aluminiumphosphats durch verd. k. alk. Lsgg. nachweisbar ist. Nach den mitgeteilten Analysen schwankt der Gehalt an $Ca_3P_2O_8$ zwischen 11,29 u. 53,07%, derjenige von $Al_2P_2O_8$ zwischen 6,58 u. 37,97%. (C. r. **116**. 928—33 u. 1022—28. [1/5.*] u. [8/5.*] Paris.) NIES.

Armand Gautier, *Entstehung der natürlichen Phosphate.* Die Phosphate sind teils auf anorganischem Wege entstanden, teils haben bei ihrer Entstehung organische Wesen mitgewirkt. Vf. stellt darüber allgemeine Betrachtungen an. Bei der Fäulnis der organischen Reste bleiben die keiner Zelle fehlenden Phosphate von Kali, Kalk und Magnesia mit den Phosphaten des Skeletts zurück. Die Phosphorsäure, die sich in organischer Bindung befindet, wird zunächst als Ammoniumphosphat frei, das sich dann mit Calciumcarbonat zu Calciumphosphat und Ammoniumcarbonat umsetzt. Auf diese Weise sind die Guanophosphate etc. entstanden. (C. r. **116**. 1271—76. [5/6.*].) SACHSSE.

F. Parmentier, *Erklärung des Ursprungs des in der Luft enthaltenen Natriumsulfats. Mechanische Wirkungen des Natriumsulfats.* In den Badehäusern und anderen Gebäuden der Bäder des zentralen Frankreichs, namentlich in Royat, Clermont, Vichy u. a. fand der Vf. im Frühjahr, ehe die Reperaturen vorgenommen wurden, an den Wänden zahlreiche, Spinnenfäden ähnliche, biegsame Fäden, die aus *Glaubersalz*, $Na_2SO_4.10H_2O$, bestanden. Diese Fäden finden sich namentlich auf porösem Untergrund in der Zeit, wenn nach feuchtem Wetter Trockenheit eintritt. Sie sind entstanden, indem aus den im zentralen Frankreich sehr häufigen Mineralwässern sich Lsgg. von Natriumsulfat in den Kapillarräumen der Mauern in die Höhe ziehen und an der Luft verdunsten. Bei geringen Erschütterungen zerfallen diese Fäden in feinen Krystallstaub, u. von ihm rühren die Glaubersalzkrystalle her, die nach den Unterss. von GERNEZ überall in der Luft verbreitet sind. Diese Glaubersalzkrystalle entstehen nicht nur, wenn die Bodenfeuchtigkeit Natriumsulfat enthält, sondern auch, wie besondere Verss. ergaben, wenn eine Lsg. von Natriumdicarbonat oder von Chlornatrium auf Gips einwirkt, und daraus erklärt sich die weite Verbreitung der Glaubersalzkryställchen in der Atmosphäre.

Die Fäden wachsen nicht an den Seiten oder der Spitze, indem die Lsg. an dem ersten Krystall in die Höhe klettert und an der Spitze oder den Seiten auskrystallisiert, sondern unten an der Ansatzstelle, so dafs die Spitze des Fadens das älteste Gebilde ist. Man erkennt dies, wenn zufällig oder absichtlich ein Körnchen einer

festen Substanz auf den Faden gelangt; dasselbe wird beim Wachstum des Fadens oft mehrere Zentimeter weit vorgetrieben. Diese Art des Wachstums bewirkt, dafs die Stuckatur der Wände in den Baderäumen sehr rasch erneuert werden mufs; sie trägt aber auch dazu bei, dafs in der Natur die porösen Gesteine weit leichter zerstört werden als die dichten. (Ann. Chim. Phys. [6.] **29**. 227—39. Juni.) BODL.

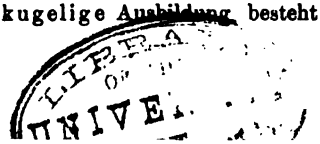
F. Becke, *Über Chiastolith.* Vf. weist nach, dafs der Zentralfleck im Querschnitt der Chiastolithe als Anwachskegel der Endfläche zu deuten sei. (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 256—57.) SAUER.

J. Blumrich, *Einige Minerale vom Kalkberge bei Raspenau (Nordböhmen).* In dem mit dem Urkalke verbundenen Amphibolit findet man reichlich Magnetkies eingesprengt u. in dessen Nähe Magnetit, welcher sich durch gute Spaltbarkeit nach den Oktaëderflächen auszeichnet. Nach O. MÜGGE soll diese Erscheinung auf die Bildung schmaler Lamellen von Druckzwillingen zurückzuführen sein, nach welchen dann die Ablösung erfolge. Das Hornblendegestein enthält noch in Nestern und Streifen Epidot, braunen Granat und Calcit. Der letztere ist stellenweise mit winzigen Kryställchen schwarzer Blende bedeckt. In Form von jüngsten, sekundären Anflügen erscheint endlich auf dem Amphibolit ein Mineral, welches als Motavoltit bestimmt wurde. (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 257—58.) SAUER.

A. Pelikan, *Sanduhrförmig gebaute Krystalle von Strontiumnitrat.* Bei Wiederholung des bekannten SENARMONT'schen Vers., durch ammoniakalische Campecheholzabkochung prachtvoll rotgefärbte Krystalle von Strontiumnitrat zu züchten, machte Vf. die Beobachtung, dafs der Farbstoff nicht durchaus gleichmäfsig in die Substanz aufgenommen wurde. Die Krystalle des Strontiumnitrates sind monoklin, ihre gewöhnliche Kombination besteht aus einem oder zwei Längsdomen, zwei Prismen, nebst Quer- und Längsfläche. Nun erscheinen die Anwachskegel der Domenflächen gefärbt, jene aus der Prismenzone ungefärbt. Dabei dürfte ein ziemlich schnelles Wachsen der Krystalle von Bedeutung zu sein, denn läfst man die Krystalle lange in weniger starker Mutterlauge, so wird beim langsamen Wachstum ringsherum eine ungefärbte Zone angesetzt. Die Beobachtungen sind für die Mitteilungen BLUMRICH's über die Entstehung der Sanduhraugite von Bedeutung (s. unten). (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 258—59.) SAUER.

Benj. Frosterus, *Über ein neues Vorkommnis von Kugelgranit unfern Wirvik bei Borga in Finnland, nebst Bemerkungen über ähnliche Bildungen.* Im Osten und Südosten der Stadt Borga in Finnland breitet sich ein gröfseres Granitmassiv aus, welches zahlreiche Hügel und Kuppen bildet, deren Zwischenräume mit glazialem Schutt ausgefüllt sind. Neben dem herrschenden Gestein, dem in Massiven, Lagermassen und Gängen entwickelten Granit treten glimmerreiche Gneifse zu Tage. Der Granit ist rot oder grau gefärbt, meist durch Reichtum an Mikroklin ausgezeichnet und zu grofser Varietätenbildung geneigt, in der Nähe der Stadt Borga ein echter Granitit von normaler Korngröfse. Besondere Beachtung verdient das Auftreten bis zentimetergrofser Granaten als accessorischen Bestandteils in gewissen feinkörnigen Abänderungen desselben. Von einigen porphyrartigen Abänderungen abgesehen, ist die Struktur normal granitisch, unbeschadet dessen kann sich eine mehr oder minder deutliche Parallelstruktur, im mittelkörnigen Granite, einstellen, die sich so steigert, dafs beinahe ein gneifsähnliches Gefüge hervorgeht. Diese Parallelstruktur hat mit Gebirgsdruck nichts zu thun, sie ist als ein Fluidalphänomen aufzufassen. Daneben führt der Granit aber auch echte Schiefereinschlüsse.

An einer Stelle dieses so gearteten Granitmassives greift eine Ausbildung Platz, welche auf eine Entfernung von 85 : 75 m aufgeschlossen neben syenitischer Zus. Kugelstruktur von seltener Schönheit zeigt. Dieselbe ist nicht schlechthin gleichmäfsig entwickelt. Eine mehr kleinkugelige Ausbildung besteht aus 2—5 cm grofsen,



von einer Glimmerhülle umgebenen Knollen, welche meist dicht auseinander liegen und sich gegenseitig mehr oder weniger verdrücken. Der hellfarbige Kern, ein Gemenge von grauem Oligoklas, etwas Biotit und Mikroklin, wird von einer 0,5—1 cm dicken Glimmerhülle (Biotit) umgeben, für welche eine reichliche Beimengung von Eisenglanz charakteristisch ist. Eine andere mehr grofskugelige Ausbildung, aus 20—30 cm grofsen Kugeln bestehend, hat ebenfalls einen feldspatreichen Kern, scheinbar zuweilen nur ein einziges gröfseres Feldspat Individuum, darüber folgt eine schwarze, besonders glimmerreiche Zone und dann in Abwechslung noch eine gröfsere Anzahl heller und dunkel gefärbter konzentrischer Schalen. Während bei der ersteren Form die Kugeln in einer Matrix liegen, die ihnen ähnlich, also syenitisch zusammengesetzt ist, ergiebt sich bei den grofsen Kugeln der umgebende Granit als anders zusammengesetzt, und zwar ist es der gewöhnliche Hauptgranit des Gebietes. — Wichtig für die richtige Auffassung des Phänomens ist der Umstand, dafs in der Nähe des Kugelgranites ein Gestein sich befindet, das Kugelbildung gewissermafsen in nuce zeigt, ein Zwischenglied zwischen normalem und Kugelgranit darstellt, indem sich einige der gröfseren Feldspäte in ersterem mit einem schwachen Glimmerring umgeben zeigen, also Anfang zur Kugelbildung darstellen. Eine Bauschanalyse der kleinen Kugeln (1), wobei eine ganze Kugel gepulvert wurde, und eine Analyse des normalen, also die grofsen Kugeln umschliefsenden Granites (2) bestätigen die mineralogischen Beobachtungen:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	54,59	21,26	2,76	3,41	4,84	1,61	6,36	4,96	1,32
2.	69,21	15,99	1,08	1,29	1,30	0,11	1,69	8,92	0,75.

Von Interesse sind die morphologischen Verhältnisse der Kugeln, die Licht auf die Vorgänge bei ihrer Bildung werfen. Sie sind mehrfach verdrückt, in einander gequetscht, seitlich ausgezogen oder endlich gar in 2 scharfkantig begrenzte Teile zerbrochen. Da der Granit keinerlei Druckphänomene und die zerbrochene Kugel keinerlei in die Umgebung fortsetzende Verwerfungen zeigt, ja wie jede andere Kugel mit einem gröber krystallinen ungestörten Hof umgeben ist, so mufs man annehmen, dafs diese Druck- und Zerbrechungserscheinungen sich in einem noch zähflüssigen Magma vollzogen haben, das von Strömungen und Bewegungen noch ergriffen wurde, als jedenfalls schon ein Teil der Kugeln ausgeschieden war.

Unter den bisher bekannten Kugelgraniten giebt es zwei, die mit dem vorbeschriebenen Gestein grofse Ähnlichkeit haben, das ist das Vorkommen von Slättmoss in Schweden und Fonni in Sardinien, in ersterem sind die dunklen Zonen hornblendeführend. In sardinischen Vorkommen liegen die Kugeln im normalen Granit und haben selbst oft einen Kern von solchen. In der Glimmerhülle mit oft radial gestellten Bestandteilen ist der Feldspat Albit oder natronreicher Mikroklin. Ein Kugelgranit mit vollendeter Radialstruktur ist besonders jener von Mullaghdery Co. Donegal, der inmitten eines gröfseren Granitmassivs auftritt; der Kern ist auch hier granitisch mit herrschendem Oligoklas, die Peripherie ein Gemenge von radiär geordneten Plagioklasen, zwischen welchen Magnetit und Biotit als Füllmasse liegt. Kugelgranite finden wir noch erwähnt aus dem Riesengebirge, vom Kynast, von Norr-Musby (Westmanland, Schweden); ihnen reihen sich die aus Amerika bekannt gewordenen Puddinggranite (Kugeln von 0,5—2 cm Durchmesser) an. Der schöne Kugelgranit von Stockholm ist abweichend von allen angeführten Vorkommnissen in seiner Kugelmasse saurer als die Umgebung, er stellt nach Brögger eine Grenzfacies des Granites dar, während das hier beschriebene Gestein und auch einige andere Vorkommnisse, deren geologisches Auftreten man kennt, mehr als im Granitmagma schwimmende Schlieren aufzufassen sind. Analoga zu allen diesen Kugelformen bilden endlich die Kugeldiorite von Corsika u. von Rattlesnake (Bar El Dorado, Californien).

Auch aus Gabbro sind Kugelbildungen bekannt geworden. Alle diese Funde lassen nicht den geringsten Zweifel darüber bestehen, dafs diese Kugeln konkretionäre Bildungen darstellen, es fragt sich nur, wie soll man sich den Vorgang der Kugelbildung in dem Magma denken. Vf. glaubt, dafs man berechtigt sei, anzunehmen, dafs ein im Magma schon fertiger, bezw. noch wachsender Krystall durch die Bewegung der anschiefsenden Moleküle richtend auf bereits ausgeschiedene Krystalle anderer Art einwirken konnte. Wenn nun ein Magma vorliegt, welches bereits alle basischen Bestandteile und die älteren Feldspäte ausgeschieden zeigt, so könnten beim Weiterwachsen der letzteren unter besonderen Umständen Glimmerblättchen in den Krystallisationskreis eintreten, u. es würde eine Glimmerhülle entstehen, die, einmal gebildet, dann wahrscheinlich Veranlassung zur Fortsetzung dieser Anordnung würde. (Tschermack's Mitt. **13**. 177—210.) Sauer.

E. O. Hovey, *Über Gangdiabase der Gegend von Rio de Janeiro und über Salit von Sala in Schweden.* Untersucht wurden 12 verschiedene, den Gneifs dieser Gegend durchsetzende Diabasgänge, deren Mächtigkeit von 20 cm bis zu mehreren Metern schwankt. Die Farbe dieser Gänge wird um so dunkler, fast schwarz, u. die Korngröfse um so feiner, je schmäler die Gänge sind. Der Verlauf der Zers. ist zuweilen auffällig insofern, als die Augite verschwanden u. durch Calcit ersetzt sind, während der plagioklastische Feldspat noch eine hinreichende Frische bewahrt hat. In einem anderen Gange ist der Augit fast unverändert, und das Gestein fast lateritisch umgewandelt, indem der feldspätige Gemengteil in eine weifsliche, wachsglänzende Substanz mit H. = 1,5 übergegangen war, welche nach chemischem und optischem Verhalten als ein Gemenge von vorwaltend Halloysit und etwas Opal (2,4%) ermittelt wurde.

Als Gemengteile der noch frischen Gesteine wurden bestimmt: Plagioklas, Augit, farbloser Pyroxen, Quarz, Magnetit, Ilmenit, Pyrit, Biotit, Hornblende, Apatit, Olivin. Der Plagioklas ist Labradorit oder Bytownit, untergeordnet Anorthit, der neben dem bräunlichroten Diabasaugit auftretende farblose Pyroxen sog. „Salit". Der optische Charakter desselben ist positiv, der Winkel der optischen Axen weit kleiner, als derjenige aller übrigen Pyroxene, nämlich $2E = 36°$. Das gleiche Ergebnis lieferte der „Salit" aus den Diabasen von New-Haven, New-Jersey, von Cape Blomidon in New-Schottland u. dem Hunnediabas Schwedens. Da aber der Axenwinkel des normalen Salits $2E_a = 112°$ gefunden wurde, so kann man den farblosen Diabaspyroxen nicht als Salit bezeichnen. Dieser farblose Pyroxen ist in diesen Gängen neben den Erzen die älteste Ausscheidung; er verwittert leicht zu Chlorit mit einem an Serpentinisierung erinnernden Verlaufe.

Freie SiO_2 als Quarz tritt in allen mehr als 2 m mächtigen Gängen auf, und zwar in granophyrischer Verwachsung mit Feldspat, in schmalen Gängen vertritt die saure Glasbasis einer hyalopilitischen Grundmasse diesen Rest. Biotit und Amphibol findet man nur in den mächtigeren Gängen, einmal in einem schmalen Gange als Seltenheit Pseudomorphosen von Talk nach Olivin.

Die mächtigen Gänge besitzen eine gabbroide Struktur, in einem 2 m mächtigen Gange ist die Struktur noch diabasisch-körnig, in einem 1 m mächtigen bereits ausgesprochen porphyrisch mit hyalopilitischer Grundmasse, mit abnehmender Gangweite werden die Augite immer vollkommener idiomorph. Die D. dieser Gangdiabase nimmt mit der Mächtigkeit ab, weil dann glasige Bestandteile hinzutreten, sie schwankt von 3,049—2,913. Die chem. Zus. ist diejenige normaler Diabase, wie die beiden Analysen ergaben, 1. von einem grobkörnigen, nicht ganz frischen Gange, analysiert von F. Quincke; Analyse 2. von einem Gange mit viel hyalopiltischer Grundmasse (im Original mufs es wohl heifsen statt 20 Meter, 20 Zentimeter mächtiger Gang. D. Ref.). Vollkommen frisch, analysiert von T. L. Bailey.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O
1.	49,07	1,65	10,60	12,03	6,57	4,68	8,58	2,56	1,76	1,70
2.	50,57	1,02	11,70	12,36	5,89	3,98	7,89	3,70	0,82	1,44.

Das eigentümliche Verhalten des oben erwähnten farblosen Pyroxens machte eine genauere optische Unters. des typischen Salites von Sala u. eine Revision der chem. Analyse wünschenswert. Das von NORDENSKIÖLD überlieferte Material ergab C. H. SMYTH folgende Resultate:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O	Verlust bei 100°
54,25	1,36	0,19	2,23	0,60	16,25	24,19	0,69	0,32.

Die älteren ROSE'schen Resultate stimmen hiermit nahe überein. Da das Material ganz frisch war, mufs das H_2O als Konstituent betrachtet werden. Die optischen Beobachtungen ergaben: c : c im Na-Lichte = 39° 32′; βLi = 1,6834; βNa = 1,686; βTl = 1,6905; 2V Na = 59° 4′; 2E Na = 112° 30′. (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 211—21.) SAUER.

J. v. Szádeczky, *Der Granit der Hohen Tatra.* Das Material hierzu sammelte Vf. gelegentlich eines Ausfluges in dies wild zerrissene Gebirge, welches, wie UHLIG angiebt, seine relative Höhe teils einer vor Ablagerung der Miocänschichten stattgehabten Auffaltung, teils einer Senkung des umgebenden Gebietes verdankt. Die in der Lomnitzer Spitze kulminierende granitische Kernmasse (2644 m) ist demgemäfs mächtigen Pressungen unterworfen gewesen, was sich in der mikroskopischen Unters. der verschiedensten Granitproben vollauf bestätigt findet. Denn es zeigt sich in der That kein gröfseres Mineralindividuum, an welchem nicht Spuren des Druckes in die Erscheinung träten, das trifft besonders für Quarz und Glimmer (Biotit) zu. Die Zus. des Granites wurde ermittelt, nach dem Alter der Ausscheidungen geordnet zu: Zirkon, Sphen, Apatit, Titaneisen, Magnetit, Ilmenit, Hämatit (selten), Biotit, Muscovit, Oligoklas, Orthoklas als ursprünglicher Bestandteile. Sekundärgebilde werden genannt: Kaolin, Epidot, Zoisit, Pennin, Delessit, Leukoxen, Perthit, Calcit. Was der Vf. sonst noch über diese Granite berichtet, sind bekannte Erscheinungen in Graniten. (Für den Satz: „den Pegmatit der Lomnitzer Spitze, richtiger gesagt, den denselben bildenden Feldspat der Loxoklasreihe, müssen wir auch für nachträglich gebildet halten", vermissen wir die nähere Begründung. D. Ref.) (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 222—30.) SAUER.

O. Beyer, *Weitere Mitteilungen über granitische Einschlüsse in Basalten der Oberlausitz.* Im Anschlufs an frühere Beobachtungen über die granitischen Einschlüsse des Grofsdehsaer Berges (**88**. 1422) dehnte der Vf. seine Unterss. über eingeschmolzene Graniteinschlüsse aus auf Vorkommnisse des Spitzberges bei Deutsch-Paulsdorf, des Wachberges bei Kemnitz und des Hirschberges bei Herwigsdorf. Sämtliche die Einschlüsse bergenden Basalte sind Nephelinbasalte, die durch das basaltische Magma bewirkten Veränderungen gingen in vielen Fällen nicht über die ersten Stadien der kaustischen Einwirkung hinaus, Einschmelzen des Glimmers, Berstung und Aufblätterung der Feldspäte. In der stellenweise reichlichen Schmelzmasse (Hirschberg) liegen von Neubildungen massenhaft Spinelle von blauer, violetter und grünlicher Farbe, ferner Magnetite, Eisenglanzblättchen, Feldspatmikrolithe zum Teil mit anhaftenden Trichitenbüscheln, Augitkränze.

Der gangförmig auftretende melilithreiche Nephelinbasalt vom Wachberge bei Kemnitz zeigt zum Teil intensivere Einschmelzungen. Der die Quarze umgebende Glasgrund ist farblos, Schwärme von Spinellmikrolithen durchziehen dasselbe. Der Nephelin fehlt in der Kontaktzone vom Basalt zum Einschluſs, statt dessen beobachtet man Plagioklastafeln. Um einige Einschlüsse wurde in derselben ein Mineral beobachtet, das nach der Beschreibung nur Hauyn sein kann, der bis 0,7 mm grofse,

im Innern mit den bekannten Strichsystemen erfüllte, randlich davon freie, blau gefärbte isotrope Durchschnitte bildet. Es tritt derselbe hier also als Prod. der Neubildung auf. Die Kontaktwirkungen an Granititeinschlüssen des Spitzberges, die in allen Größen den Basalt erfüllen, sind in mehrfacher Hinsicht interessant. An einem größeren Granitblock läßt sich der Vorgang so verfolgen, daß er offenbar mit Einhüllung in das Magma rissig wurde und in mehrere Stücke zersprang. Indem das Magma hier eindrang, die Risse erweiterte, Quarz, Feldspat und Glimmer einschmolz und sich mit der sauren Schmelze vermischte, veränderte sich seine Zus., und es gelangten in demselben zur Ausscheidung nacheinander Magnetit, Spinell, Augit, Olivin in Körnern, Glimmer (Biotit), Cordierit, Feldspäte und mancherlei Entglasungsprodukte. Von Bedeutung ist der Nachweis von Cordierit, der auch die bekannten Drillinge bildet und nach einer Revision auch unter den Neubildungen der Schmelzen des Großdehsaer Berges auftritt. (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 230—38.)

SAUER.

J. Blumrich, *Über die sogenannte Sanduhrform der Augite.* Die an schalenförmig aufgebauten Augiten dergestalt verschieden verteilte Färbung, daß in gewissen Schnitten eine sanduhrförmige Zeichnung hervorgeht, hat schon mehrfache Erklärungsversuche veranlaßt, meist hielt man wohl nach dem Vorgange von ROSENBUSCH diese in den jüngeren basischen Eruptivgesteinen auftretenden Krystallformen dadurch zu stande gekommen, daß die Lücken gabelförmig entwickelter Krystallskelette nachträglich mit etwas abweichend zusammengesetzter Mineralsubstanz ausgefüllt wurden. Der Basalt des Boxberges bei Schönhof in Böhmen, der ein Plagioklasbasalt und durch besondere Schönheit der Sanduhrstruktur der Augite ausgezeichnet ist, veranlaßte den Vf., die Erscheinung von neuem zu studieren. Durch Kombination einer Anzahl durch ihr optisches Verhalten wohl charakterisierter Schnitte gelangt der Vf. zu der Vorstellung, daß ein sanduhrförmig aufgebauter Krystall aus einer Anzahl pyramidaler Sektoren besteht, deren Basis je eine Krystallfläche darstellt. Die Sektoren sind Anwachskegel, und ihre verschiedene Färbung erklärt sich ungezwungen daraus, daß an krystallographisch gleichwertigen Flächen gleiche, an ungleichwertigen etwas abweichend zusammengesetzte, also auch gefärbte Mineralsubstanz sich anlagerte. (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 239—55.)

SAUER.

W. v. Gümbel, *Geologische Mitteilungen über die Mineralquellen von St. Moritz und ihre Nachbarschaft.* In der Umgegend von St. Moritz im Oberengadin treten neben den ausgebreiteten Granitmassen des Bernina- und Juliergebirges, sowie neben weit verbreiten Gneißbildungen auch Glieder jenes inneralpinen jüngeren Kalkzuges auf, welche vom Ortlerstock her westwärts tief in die Schweizer Zentralkette hinein reichen. Sie finden sich auch in beträchtlicher Entwicklung bei St. Moritz ausgebildet, u. man könnte daran denken, sie in Zusammenhang mit dem Auftreten der dortigen Mineralquellen zu bringen. Das veranlaßte den Vf. zu vorliegender geologischer Unters., die sich hauptsächlich mit dem Gebiete unmittelbar westlich von der Ortlergruppe, den Stock des Piz Umbrail, das Münsterthal, das Ofengebirge und die Umgegend von Livigno bis Scanfs erstreckt. Der aussichtberühmte Piz Umbrail hat einen Sockel von krystallinen Schiefern und eine Kuppe von Kalk. Die krystallinen Untergrundsgesteine bestehen aus den sogen. Casanaschiefern THEOBALD's, einem Wechsel von echten Gneißen, glimmerreichen Quarzitschiefern, Glimmerschiefern, sericitischen Schiefern, grauen u. grünlichen Phylliten. Diesen letzteren sind grüne, chloritische Schiefer eingelagert, über deren chemische Zus. ein von Dorf Nauders untersuchtes Gestein eine Vorstellung giebt (Analyse). Vf. glaubt nicht, daß dieselben durch irgendwelche Druckmetamorphose etwa aus Diabasen hervorgegangen seien. Über den krystallinen Schiefern folgen klastische sericitische Schichten, die äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit den krystallinen Schiefern haben, dann stellen

sich graue, thonige Zwischenlagen ein, die den Übergang zu den tiefsten Triasbildungen darstellen. Die steil aufragende Kuppe des Piz Umbrail selbst besteht aus dunkelgrau gefärbten, weifsaderigen Dolomitmassen mit Andeutungen von Crinoidenstielgliedern und im oberen Teile aus den charakteristischen Dolomitbreccien, die dem ganzen Zuge von den Radstädter Tauren bis zu den westlichsten Graubündener Kalkbergen eigen zu sein scheinen. Bei Livigno ist das Profil des aufgelagerten Deckgebirges vollständiger, indem hier sowohl Verrucano, als auch zum Rhät gehörige Komplexe aufgefunden wurden. Von Interesse ist es, was Vf. in diesem Gebiete über den fliefsenden Begriff der sogen. Casanaschiefer feststellte. THEOBALD, der Autor dieser Bezeichnung, fafste darunter zusammen Komplexe, die ihrer Lage nach die unmittelbare Unterlage des Verrucano ausmachen, nach oben in diesen übergehen und, wie schon erwähnt, sich aus gneifs- und glimmerschieferartiger, sericitischen, quarzitischen, rein krystallinen wie mehr oder weniger klastischen Gesteinen zusammensetzen. Nach Vf. trifft man in der That solcherlei Gesteine zwischen Livigno und Casanapafs, dazu auch hornblendehaltige Gesteine, dioritischen Schiefern gleichend, sowie untergeordnet Chloritschiefer. Sehr wohl sind nun hier und anderwärts davon sericitisch-quarzitische Komplexe mit deutlich klastischer Struktur zu unterscheiden, die nur äufserlich den krystallinen Schiefern gleichen, lediglich regenerierte Ablagerungen derselben darstellen und den Verrucano vertreten; auf diese und nur auf diese wünscht Vf. die Bezeichnung Casanaschiefer beschränkt zu sehen. Auch den bisher noch recht vieldeutigen Namen Verrucano, der für Ablagerungen von Carbon bis Unterbundsandstein gebraucht wird, aber doch lediglich auf carbonische Konglomerate beschränkt sein sollte, wünscht Vf., solange noch nicht genügende Sicherheit hierfür erlangt ist, durch Sernfit, bezw. Sernfsandstein u. Sernfkonglomerat ersetzt zu haben.

Im Val Trupchum bei Scanfs treten wie bei Livigno über den grauen u. grünen Phylliten mächtige Bänke von Sernfkonglomeraten zu Tage, darüber rote Sandsteine und verschiedenfarbige Quarzite, ferner hellfarbige, dünnflaserige Mergelkalke, dann rauchwackeartige Dolomite mit Gipslinsen u. dunkle, gelblich verwitternde Dolomite; in diese sind durch eine gewaltige Überschiebung Liasfleckenmergel und Aptychenschichten mit roten Radiolarienhornsteinen lokal eingefaltet. — Was nun die geologische Zus. des näheren Gebietes von St. Moritz anlangt, so sind es zunächst granitische und syenitische, untergeordnet dioritische Gesteine, lokal als Julier- und Berninagranit bezeichnet, welche halbkreisförmig das Gebiet umspannen. Die Quellen von St. Moritz treten aus Diorit hervor, der ganz allmählich in Hornblendegranitit verläuft. Neben diesen Massengesteinen treten von NO. her reichlich krystalline Schiefer in das Gebiet ein, von ganz ähnlicher Zus. und ähnlichem Wechsel wie die oben erwähnten sog. Casanaschiefer THEOBALD's. In den Gneifsschichten machen sich Lagen von Augengneifs auffällig, oder sie werden so dünnschieferig, dafs man sie als Dachschiefer verwertet. Auf dem Fundament dieser Schiefer baut sich ein Deckgebirge auf, welches eine Fortsetzung des oben geschilderten Zuges bildet und aus Konglomeraten, bunten Schiefern, Triaskalk- u. Dolomiten-, sowie Liasschichten besteht. Die Abgrenzung dieses Deckgebirges gegen den Untergrund läfst nun, trotz der zum Teil recht verwickelten tektonischen Verhältnisse, aufs deutlichste erkennen, dafs ersteres in keinerlei Beziehung zu den Quellen stehen kann. Die hier bekannten Quellen gehören einem gemeinsamen Zuge an, der lediglich auf einer Spalte des Grundgebirges seinen Ursprung hat und nicht einmal an bestimmte Schichten oder Zonen des letzteren gebunden ist. Die drei Quellen sind Eisensäuerlinge, die auf 10 l 12—17 g feste Bestandteile, durchschnittlich 36 g Gesamtkohlensäure, ca. 13607 ccm freie CO_2 enthalten. Unter den festen Bestandteilen herrscht Calciumcarbonat bei weitem vor (6—8 g), dann folgt Na_2SO_4 mit 2,4—3,1, $NaCO_3$ mit 2,2 und $MgCO_3$ mit 1,3 g; Fe, geringe Mengen K, Mn, Al_2O_3, SiO_2 dagegen 0,6 g, Spuren von Li, J, Br,

etwas mehr F, B. — Die Temperatur der Quellen ist 5,4—7° C., die mittlere Jahrestemperatur des Ortes 1,1. Wenn das Gebirge im Schnee und Eis erstarrt ist, schlafen auch die Quellen, es sind also sogenannte Frühjahrsquellen, deren Ursprung u. Speisung offenbar von den Höhen der Nachbarschaft her erfolgen mufs.

Im Anschlufs hieran erfahren noch die Eisenerzlagerstätten von Bergün, die aus Spateisenstein mit allen Übergängen zu Brauneisenstein und aus dünnblätterigem Eisenglanz bestehen, geologisch der untersten Trias angehören, eine Besprechung. Interessant ist, dafs hier dem Deckgebirge, und zwar den Sernfschiefern, beträchtliche Massen von Ergufsporphyren eingeschaltet sind, die eine gewisse Analogie zu den schieferigen Porphyren der Windgälle bilden. Nähere Beschreibung dieses interessanten Vorkommens ist in Aussicht gestellt. Zum Schlufs erörtert der Vf. noch die Entstehung und die geologischen Verhältnisse der Thermen von Pfäfers, wobei er zu Resultaten gelangt, welche von jenen der Schweizer Geologen nicht wesentlich abweichen. Die enge und tiefe Taminaschlucht ist in Mergelschiefer und nummulitenführende Kalksandsteine der Eocänformation eingerissen, sie ist eine reine Erosionsschlucht, nirgends bemerkt man Andeutungen einer Verwerfung, die hier doch recht gut nachzuweisen wäre, auch nicht in nächster Nähe der Thermen. Die Thermen selbst treten auf einer Spalte heraus, ohne bemerkenswerte Spannung der Gasentwicklung, ihre Temperatur beträgt, wie bekannt, 37,5° C., die Menge in der Sekunde 6—7 l. Die Armut der Quellen an mineralischen Bestandteilen (im Liter = 0,299 g worunter $CaCO_3$ mit 0,13) läfst vermuten, dafs sie nicht ihren Sitz im kalkreichen Eocän haben, sondern dem krystallinen Grundgebirge entstammen, jedoch weil sie ausgesprochene Frühjahrsquellen sind, auf Spalten in die Tiefe dringen, die auf den im Winter vereisten Höhen zu Tage treten:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
51,69	0,05	12,36	16,78	8,22	Spur	1,40	4,00	0,01	2,19	3,85.

(Stzgsb. Bayr. Akad. d. Wiss. 1883. [4/2*] Heft 1. 19—101.) Sauer.

St. Meunier, *Über das Meteoreisen von Augustinowka (Rufsland).* In den Sammlungen der Bergakademie zu Petersburg liegt ein Block von etwa 25 „pounds" (wenn englisches Gewicht = 9,3 kg. D. Ref.), der nach dem Vf. dem „Löfs von Augustinowka, Gouvernement Ekaterinoslaw" entstammt, u. dessen meteorische Natur selbst nach den nur auf die Oxydationsrinde beschränkten Unterss. aufser Zweifel sein dürfte. Von dieser Rinde kam 1 g zur Analyse und lieferte 88,0% Fe_2O_3, 13,2% NiO, 3,8% Schreibersit (als welcher sich metallglänzende Punkte, die in der Rinde schon zum Teil mit bloſsem Auge erkannt wurden, bestimmen liefsen) u. 2,1% unl. und unmagnetischen Rückst., der deutlich auf Nickel reagierte. Sehr kleine grüne Körner ergaben Rkk. auf Schwefels. u. Eisen und sind vermutlich Oxydationsprodd. von Schwefeleisen. (C. r. **116**. 1151—53. 15/5.* Paris.) Nies.

Henri Moissan, *Das Meteoreisen von Ovifak.* Vf. hat drei Proben dieses Eisens untersucht, u. in einer derselben Saphir mit aller Bestimmtheit nachgewiesen. Alle drei Proben enthielten ferner amorphen Kohlenstoff, zwei Proben daneben noch sich aufblähenden Graphit, nur eine Probe aufserdem noch gewöhnlichen Graphit. Schwarze oder durchsichtige Diamanten wurden in keiner Probe gefunden. (C. r. **116**. 1269 bis 1271. [5/6.*].) Sachsse.

P. Melikow und **Ch. Schwalbe**, *Chemische Untersuchung des Grofsliebenthal'schen Meteorits.* Der vorliegende Meteorit ist gefallen in der Kolonie Grofsliebenthal bei Odessa, am 7/19. Oktober 1881 um 7 Uhr morgens (näheres darüber s. Daubrée, C. r. 1884. 323). — D. 3,584. Enthält eingesprengtes Meteoreisen. Der Gesamtmasse nach zerfällt er in einen in HCl l. Teil, 58,72%, u. einen unl., 41,18%. Die Silikatmasse bildet im Gramm 82,99%, wovon 43,30% durch HCl zers. werden.

Dieser erweist sich als Monosilikat, und zwar *Olivin* von der Zus. $3(MgO)_2SiO_2 + (FeO)_2SiO_2$, indem ein Teil MgO durch CaO, und etwas FeO durch MnO vertreten ist. Das unzersetzte Silikat bildet 39,69%, wovon 12,82% Trisilikat, u. zwar *Allit*, indem ein Teil des NaO durch KO vertreten ist; das übrige ist Disilikat — *Bronzit* von der Zus. $10MgO.SiO_2 + 3FeO.SiO_2$, in dem ein Teil MgO durch CaO und etwas FeO durch MnO ersetzt ist. Der Gesamtgehalt ist wie folgt:

Hygroskopisches Wasser . . .	0,10%	Phosphorsäure	0,21%
Silikate	82,99 „	Chlor (wohl tellur. Ursprungs) .	0,04 „
Schwefeleisen, Fe_7S_8	6,73 „	Chrom, sowie durch H_2S fällbare Met.	Spuren
Nickeleisen, $Fe_{11}Ni_2$	8,16 „		99,55%
Chromeisenstein, $FeCr_2O_4$ . .	1,30 „		
Phosphor	0,02 „		

Vff. lenken die Aufmerksamkeit besonders auf die Anwesenheit von Trisilikat und Chromeisenstein. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 90—97. 26/12. 92. [12/2.] Odessa. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Patente.

M. Freund und **G. B. Frankforter**, Berlin, *Darstellung von Narceïn und Aponarceïn aus Handelsnarceïn.* Wird Handelsnarceïn mit einer konz. Alkalilsg. erhitzt, so bildet sich unter Wasserabspaltung das Alkalkalisalz einer neuen Verb., Aponarceïn genannt:

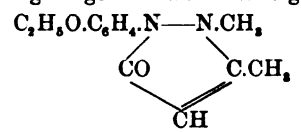
$$C_{23}H_{29}NO_9 + NaOH = C_{23}H_{26}NO_8Na + 2H_2O.$$

Diese Alkalisalze nehmen beim Versetzen ihrer wss. Lsg. mit einer Säure wieder ein Mol. W. auf und bilden chemisch reines Narceïn (F. 163°):

$$C_{23}H_{26}NO_8Na + HCl + H_2O = NaCl + C_{23}H_{29}NO_9.$$

Benutzt man dagegen bei dieser Zerlegung der Alkalisalze des Aponarceïns eine alkoh. Lsg., so erhält man je nach der Menge der zugesetzten alkoh. Säure das freie Aponarceïn ($C_{23}H_{27}NO_{23}$, F. 157—158°) oder dessen Salz ($C_{23}H_{27}NO_9.HCl$). Sämtliche Präparate sollen als Arzneimittel Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 558. DRP. 68 419. 29/5. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von p-Äthoxyantipyrin.* p-Äthoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure (dargestellt durch Kondensation von p-Äthoxyphenylhydrazin mit Acetondicarbonsäure) wird in der üblichen Weise methyliert und das Reaktionsprod. einige Zeit auf 165—170° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Das so gewonnene p-Äthoxyantipyrin:



schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigäther bei 89—90°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ll. und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. (Patentbl. **14**. 504. DRP. 68 240. 31/5. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Jodosobenzoësäure.* Orthojodbenzoësäure wird in rauchender Salpetersäure gel., die Lsg. dann aufgekocht und nach dem Abkühlen mit W. versetzt. Die ausgeschiedene Jodosobenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}JO\\CO_2H\end{cases}$, ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus W. rein und schmilzt unter Zers. bei ca. 209°. Sie soll als Medikament verwendet werden. (Patentbl. **14**. 559. DRP. 68 574. 5/8. 92.)

J. E. Alén, Göteborg, Schweden, *Das Gerinnen einer zur Untersuchung bestimmten Milchprobe zu verhindern.* Die zur Unters. bestimmte Milchprobe wird mit einer löslichen Chrom- oder Quecksilberverbindung oder mit beiden nacheinander versetzt. Hierdurch wird eine Koagulierung des Eiweifses und damit ein Gerinnen der Milch verhindert. Die Menge des Zusatzes richtet sich nach der Menge der Milch, sowie nach der Temperatur, welcher sie ausgesetzt wird, und ferner nach der Zeit, während welcher das Gerinnen verhindert werden soll. Soll das Gerinnen nur eine kurze Zeit, z. B. für 24 Stunden verhindert werden, so bedarf es nur einer unbedeutenden Menge der Chrom- oder Quecksilberverbindung. Wenn die Milch bei höherer Temperatur aufbewahrt werden soll, so hat man etwas mehr von den genannten Verbb. zuzusetzen als gewöhnlich. (Patentbl. **14**. 457. DRP. 67570 25/11. 91.)

C. Kellner, Hallein bei Salzburg, *Darstellung eines säurefesten Belags auf Glasplatten.* Die Belagsmasse des Hauptpatentes besteht aus einer Mischung von Cement, kieselsaurer Thonerde und Wasserglas oder von Glasmehl, Quarzpulver u. Wasserglas. Dabei hat sich nicht selten gezeigt, dafs infolge der Porosität der angewendeten Schutzmasse Säure zwischen den Glasplatten bis zu dem umgebenden Eisen durchdringen konnte. Diesem Übelstand wird dadurch abgeholfen, dafs auf den genannten Belag ein Bleimantel aufgepreſst wird, den man seinerseits wieder mit dem Belag versieht. (Patentbl. **14**. 504. DRP. 68168. 29/9. 92. — Zus.-Pat. zu 56973. 14/6. 90.)

A. Knoop, Minden, *Darstellung von Kohlensäure aus Mineralien.* Nach dem im Hauptpatent beschriebenen Verf. werden die zu erhitzenden Materialien in senkrecht oder schräg stehende Retorten gebracht. Da sich nun aber die verschiedenen Mineralien beim Glühen verschieden erhalten, so ist es vorteilhaft, um die Arbeit nach Belieben regeln zu können, die Retorten waagrecht anzuordnen. Die Bewegung der Masse erfolgt dann durch irgend eine bekannte Vorrichtung, z. B. eine Förderschnecke. (Patentbl. **14**. 558; DRP. 68556. 26/10. 92.; Zus.-Pat. zu 60460. 30/1. 91. u. I. Zus.-Pat. zu 64616.)

Kunheim & Co., Berlin, *Gewinnung von kieselsäurefreier Thonerde.* Phosphorsäure, frei oder gebunden, wird entweder zu dem die Thonerdematerialien enthaltenden Aufschliefsungsgemenge oder zu kieselsäurehaltigen Aluminatlaugen in dem Verhältnis von $1^1/_2$ Äquivalent Phosphorsäure zu 1 Äquivalent vorhandener Kieselsäure zugesetzt. Sodann wird die übergegangene Phosphorsäure durch geeignete Fällungsmittel, so durch Ätzkalk, ausgefällt, wobei die noch gegenwärtige Kieselsäure mitgefällt wird. (Patentbl. **14**. 553; DRP. 68394. 13/8. 92.)

C. A. Stevens, New-York, *Darstellung von Bleiweifs auf elektrolytischem Wege.* Metallisches Blei wird in einem sauren Bade unter Anwendung einer äufseren Elektrizitätsquelle elektrolysiert, wobei sich Bleioxydsalze bilden. Nachdem der Elektrolyt mit dem Bleioxydsalz gesättigt ist, wird mit Alkalien neutralisiert u. das sich hierbei bildende Bleioxydhydrat schliefslich durch Einführung von Kohlensäure in freiem oder gebundenem Zustande in das elektrolytische Bad in basisches Bleicarbonat umgewandelt. Um bei diesem Verf. ein silberhaltiges Werkblei verarbeiten zu können, und dabei dennoch ein silberfreies Bleiweifs zu gewinnen, wird das Silber gleichzeitig mit dem Blei durch den elektrischen Strom in Lsg. gebracht und, nachdem die Lsg. gesättigt ist, durch galvanischen Nd. entfernt. (Patentbl. **14**. 508. DRP. 68145. 23/9. 91.)

Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel, Fürstenberg a. O., *Darstellung von Amidoazokörpern aus Diamidodiphenylmethanbasen.* Durch Einw. der Tetrazoverbindungen der Diamidodiphenylmethanbasen auf aromatische Amine, z. B. Anilin, Toluidin etc., erhält man zunächst Tetrazoamidoverbindungen, welche sich auf Zusatz von essigsaurem Natron in Form eines dicken, gelblichen Breies aus der Fl. abscheiden. Um diese Körper in die Amidoazoverbb. überzuführen, werden sie mit einem Überschufs des angewendeten Amins unter Zusatz von salzsaurem Salz eine Zeitlang auf 20—40° erwärmt, worauf durch Ansäuern der M. mit Salzsäure das salzsaure Salz der Amidoazoverb. in feinen, violetten Krystallen abgeschieden wird. Die so dargestellten Amidoazokörper sollen in Form ihrer Tetrazoverbb. zur Darst. von Azofarbstoffen dienen. (Patentbl. **14**. 435. DRP. 67649. 5/11. 90.)

A. Leonhardt & Co., *Darstellung eines Orange-Farbstoffes der Akridinreihe.* Verwendet man in dem Verfahren des Hauptpatentes an Stelle von Tetramethyltetraamidodiphenylmethan das entsprechende Äthylderivat an, so erhält man einen Orangefarbstoff der Akridinreihe, der etwas röter färbt, als der methylierte Farbstoff des Hauptpatentes, im übrigen jedoch ganz ähnliche Eigenschaften besitzt. (Patentbl. **14**. 435. DRP. 67 609. 7/2. 90.; Zus.-Pat. zu 59 179. 17/12. 89. — C. **92**. I. 423.)

Kern und **Sandoz**, Basel, *Darstellung von Leukobasen der Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe aus Auramin.* In gleicher Weise, wie mit Dimethylanilin, verbindet sich das Leukauramin auch nach dem Verf. des Hauptpatentes mit einer ganzen Reihe anderer aromatischer Amine, wie z. B. mit Anilin, dessen Homologen und Mono-, sowie Dialkylderivaten, mit α- und β-Naphtylamin, Diphenylamin und deren Substitutionsprodukten.

Die so dargestellten Triphenylmethanderivate liefern bei der Oxydation blaue Farbstoffe vom Charakter des Methylvioletts.

Die Kondensation erfolgt in mineralsaurer, wss. oder alkoh. Lsg., sowie in Eg. (Patentbl. **14**. 508. DRP. 68 144. 22/8. 91. — Zus.-Pat. zu 64 270. 27/5. 91.; C. **93**. I. 240.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung von α_1-Amido-β_2-naphtol-α_2-sulfosäure.* Beim Verschmelzen der α_1-α_2-β_2-Naphtylamindisulfosäure, II. des Patentes Nr. 41 957, mit Alkali unterhalb 200° bleibt entgegen dem Verhalten der Naphthionsäure die Amidogruppe intakt, und man erhält eine α_1-Amido-β_2-naphtol-α_2-sulfosäure, welche in der Farbentechnik Verwendung findet. Die Säure ist in W. wl. und scheidet sich aus alkal. Lsg. auf Zusatz von Säure in kleinen Kryställchen aus; ihre Salzlösungen fluoreszieren blauviolett; die Diazoverb. ist goldgelb und wl., die Kombination mit R-Salz blaurot. (Patentbl. **14**. 509. DRP. 68 232. 1/9. 91.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung naphtalinhaltiger Thioninfarbstoffe.* Dem Methylenblau analoge Farbstoffe der Naphtalinreihe lassen sich in der Weise darstellen, daſs man die Sulfobenzyläthyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure mit Naphtylamin, Naphtol und deren Carbon- und Sulfosäuren zusammen nach dem Verf. des Patentes Nr. 46 805 oxydiert. Die zunächst entstehenden Indaminsulfosäuren werden durch Erhitzen mit Chlorzinklauge in die Thioninfarbstoffe übergeführt. Die resultierenden Farbstoffe sind infolge ihrer Eigentümlichkeit, unl. Chromlacke zu geben, von besonderem technischen Wert; auch lassen sie sich leicht in neue Sulfosäuren überführen, welche durch ihr bedeutendes Egalisierungsvermögen u. gute Lichtechtheit ausgezeichnet sind. Die Farbstoffe erzeugen auf Wolle rötlich blaue bis rein blaue Nuancen. (Patentbl. **14**. 508; DRP. 68 141. 8/10. 90.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Erzeugung von braunen, violetten und schwarzen Farbstoffen auf der Faser.* Die Faser, welche mit Naphtylenviolett (oder den entsprechenden Verbb. aus Benzidin- und Tolidindisulfosäure, Benzidinmonosulfosäure u. Benzidinsulfondisulfosäure) vorgefärbt ist, behandelt man in schwach saurem Bade mit salpetrigsauren Salzen, wobei die rotviolette Färbung sofort durch Blau in katechuähnliches Braun übergeht, welches fest an der Faser haftet. Darauf folgt eine Behandlung mit heiſsen alkal. oder sauren Bädern, wodurch man ein echtes Katechubraun u. bei Zusatz von Chromat, Alaun oder Zink-, Kupfer-, Eisen-, Nickel- oder Kobaltsalzen gelbbraune bis rotbraune Nuancen erhält; oder es folgt die Behandlung mit wss. oder alkoh. Lsgg. von Aminen, Diaminen, Phenolen, deren Substitutionsprodukten, Sulfo- u. Carbonsäuren unter Zusatz von ätzendem oder kohlensaurem Alkali oder essigs. Natron (je nach der Natur der angewendeten Substanz). Die dabei erfolgenden Färbungen sind denjenigen Färbungen, welche durch Auffärben der entsprechenden Farbstoffe des Patents Nr. 62 075, Klasse 22, der Patentinhaber entstehen, sehr ähnlich und zeichnen sich vor ihnen meist durch noch gröſsere Echtheit aus. In der Patentschrift ist eine sehr groſse Anzahl für das Verf. geeigneter; organischer Verbb. nebst den erzielten Farbtönen angegeben. (Patenbl. **14**. 504, DRP. 68 171. 6/9. 90.)

Schluſs der Redaktion: den 11. Juli 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. **Nr. 5.** **2. August.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ch. Trapesonzjanz, *Über die Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen* (Aldoxime und Ketoxime). Vf. hat bei der Unters. als Durchschnittswert von 11 Körpern als Refraktionswert der Oximidogruppe NOH, berechnet nach der LORENZ'schen Formel, und für Na-Licht den Wert 6,538 gefunden. Zwischen diesem und dem berechneten — 5,442 — besteht ein Unterschied von 1,096, der als Inkrement für die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff betrachtet werden muſs. Nimmt man BISCHOFF's fünfwertigen Stickstoff, wie in $C_6H_5.CH : N\lessgtr^{O}_{H}$, an, so berechnet sich 6,208, es bleibt also noch ein nicht erklärbarer Unterschied von 0,330. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1428—33. 26/6. [8/6.] Riga. Polytechn.) WAGNER.

W. N. Hartley, *Flammenspektren bei hohen Temperaturen. I. Knallgasgebläsespektren.* Die zu untersuchenden Metalle und Metalloxyde wurden in einem Knallgasgebläse auf einer Unterlage von Cyanit erhitzt und das Spektrum der Metalle wurde photographiert und ausgemessen. Typische nichtmetallische Spektren gaben Schwefel, Selen und Tellur; ersterer ein kontinuierliches Spektrum mit einer Reihe von Banden, das zweite eine Reihe schmaler Banden mit engeren Zwischenräumen, das dritte noch enger aneinander liegende Banden und vier Linien am brechbareren Ende des Spektrums. Zunahme des Atomgewichtes verursacht engeres Aneinanderrücken der Banden, aber gröfsere Entfernungen der Linien von einander. Nickel, Chrom und Kobalt geben reine Linienspektren, Antimon, Wismut, Silber, Zinn, Blei und Gold schöne Bandenspektren mit wenig Linien, Eisen und Kupfer Linien und wenig hervortretende Banden, Mangan giebt eine schöne Reihe von Banden und eine Gruppe von drei sehr nahe aneinander liegenden Linien, Aluminium ein schönes kontinuierliches Spektrum mit drei Linien unsicherer Herkunft, Zink ein kontinuierliches Spektrum ohne Linien, Kadmium ein nur aus einer Linie, λ 3260,2, bestehendes Spektrum.

Von Verbindungen giebt Chromoxyd ein kontinuierliches Spektrum mit sechs dem Metall angehörigen Linien, Kupferoxyd ein schönes Bandenspektrum mit zwei dem Metall zukommenden Linien, Magnesiumsulfat giebt das der Magnesia zukommende Spektrum mit breiten Banden, die aus nahe aneinander liegenden Linien bestehen, und einer dem Metall zukommenden Linie λ 2852. Die Sulfate von Calcium, Strontium u. Barium geben Banden der Oxyde u. Linien der Elemente. Phosphorpentoxyd giebt ein kontinuierliches Spektrum mit einer eigentümlichen Linie, die auch im Spektrum des Arsens vorkommt. Die Alkalichloride geben neben den Linien der Metalle auch mehr oder minder kontinuierliche Spektren, Chlorlithium giebt nur Linien. — Alle Metalle mit Ausnahme des Platins erwiesen sich im Knallgasgebläse als flüchtig, besonders Mangan u. das unschmelzbare Iridium. (Royal Society [1/6.*]; Chem. News **67**. 279. 16/6.) BODLÄNDER.

Philippe A. Guye, *Drehungsvermögen aktiver Salze.* Die wss. Lsgg. der Salze einer aktiven Säure besitzen nach den Untersuchungen des Vfs. über die *Valerate*,

nach denen FAYOLLAT's über die Salze der *Methyl-* u. *Methyläthylweinsäure*, nach den von CERQUEZ über die *Chinate* in gleicher molekularer Konzentration gleich Drehungsvermögen, was mit den Untersuchungen von OUDEMANS übereinstimmt. Das Verhalten des alkoh. Lagg. scheint ein anderes zu sein. (Bull. Soc. Chim. P [3.] **9**. 403. [26/5.*] 20/6.) BODLÄNDER

Philippe A. Guye u. **Gautier**, *Über die Superposition der optischen Wirkungen mehrerer in einem Molekül enthaltener assymmetrischer Kohlenstoffatome.* Das durch die Einw. von aktivem Bromamyl auf aktives Natriumamylat erhaltene *Amyloxyd* das doppelte Drehungsvermögen von dem Amyloxyd, das aus aktivem Bromäthyl racemischem Natriumamylat bereitet wurde. Ebenso zeigte sich, daſs *Amylacetat* aus aktiver Valeriansäure und aktivem Amylalkohol doppelt so stark dreht, als jenigen Amylvalerate, für deren Darstellung eine aktive u. eine racemische Komponente angewandt wurde. Das Valerat aus racemischer Valeriansäure und aktivem Amylalkohol dreht ebenso stark, wie das aus normaler Valeriansäure u. in aktivem Amylalkohol. Es findet also eine einfache Superposition der Einwirkungen asymmetrischer Kohlenstoffatome auf das Drehungsvermögen statt. (Bull. Soc. Chim. [3.] **9**. 403—4. [26/5.*] 20/6.) BODLÄNDER

Philippe A. Guye und **Chavannes**, *Das Drehungsvermögen homologer Äther aktiver Substanzen.* Aus der Hypothese von GUYE läſst sich folgern, daſs in einer Reihe homologer Äther einer aktiven Substanz das Drehungsvermögen steigen, durch ein Maximum gehen und abnehmen muſs, ohne das Vorzeichen zu ändern. In der Reihe der *Äther der Valeriansäure und des Amylalkohols* findet ein solches Verhalten statt und ebenfalls bei den von FRANKLAND und MAC GREGOR (**93**. I. 820) untersuchten Äthern der Glycerinsäure. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 404. [26/5.*] BODLÄNDER

Freundler, *Über den Einfluſs gewisser organischer Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 409—13. 20/6. — C. **93**. I. BODLÄNDER

J. D. van der Plaats, *Die Atomgewichte von Stas.* Vf. giebt im Anschluſs an seine frühere Mitteilung (**86**. 561) eine neue Unters. über die STAS'schen Atomgewichtszahlen, wobei gleichzeitig die Berechnungen von OSTWALD (in dessen Lehrbuch der allgemeinen Chemie) u. von HINRICHS (**93**. I. 193. 634. 809. 920) einer kritischen Betrachtung unterworfen werden. (C. r. **116**. 1362—67. [12/6.*].) SACHS

A. Reychler, *Über die angebliche Diffusionsfähigkeit gewisser Gase durch Kautschukmembran.* Um die groſse Diffusionsfähigkeit des Gemisches von flüssigem CO_2 und SO_2, welches PICTET für antiseptische Zwecke empfiehlt, zu zeigen, brachte derselbe in ein Quecksilberbarometer, dessen Spitze durch eine Kautschukplatte geschlossen war, gasförmiges Schwefeldioxyd eingeführt, bis das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch stand. Nach kurzer Zeit steigt das Quecksilber in dem geschlossenen Schenkel wieder bis fast zur ursprünglichen Höhe, indem das Schwefeldioxyd weit schneller durch die Membran nach auſsen diffundiert, als die Luft nach innen. Dieses scheinbar den Diffusionsgesetzen widersprechende Verhalten läſst sich aus der Eigenschaft des Kautschuks erklären, unter starkem Partialdruck von dieses in groſser Menge aufzunehmen u. bei geringem Partialdruck abzugeben. Noch stärker zeigt Campher diese Eigenschaft. Füllt man einen mit einem Manometer verbundenen Kolben, in welchem sich etwas Campher befindet, mit SO_2, so zeigt das Manometer in kurzer Zeit infolge der Absorption des Schwefeloxyds durch den Campher starken Minderdruck. Wenn man, nachdem der Campher ganz oder teilweise mit SO_2 gesättigt ist, den Überschuſs aus dem Kolben durch Luft verdrängt u. den Kolben wieder mit einem Manometer verbindet, so stellt sich Überdruck

weil der Campher an die von SO_2 freie Atmosphäre das Gas teilweise abgiebt. Die Lag. des Gases in dem festen Körper erfolgt also nach den für die Lagg. von Gasen Fll. geltenden Gesetzen. Ähnlich wie Campher verhält sich Kautschuk; doch ist dessen Absorptionsvermögen für SO_2 geringer. Auch gegen CO_2 zeigt Kautschuk ein ähnliches Verhalten, doch erfolgt die Absorption dieses Gases und die Abgabe desselben an einen von CO_2 freien Raum weit langsamer. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 404—9. 20/6.) BODLÄNDER.

G. Lunge, *Zur Beurteilung verschiedener Systeme für Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen.* Über den wesentlichen Inhalt dieser Mitteilung ist schon Seite 171 berichtet worden. (Z. angew. Ch. 1893. 328—35. 1/6. Zürich.) BODLÄNDER.

E. Blafs, *Bestimmung von Flammentemperaturen.* Platin, dessen F. 1775° ist, läfst sich durch die Verbrennung von kaltem Wassergas mit kalter Luft nicht schm. Wäre die spezifische Wärme der Gase bei allen Temperaturen konstant, so müfste bei der Verbrennung eine Temperatur von 2650° erzeugt werden. Nach LE CHALELIER steigt aber die spezifische Wärme von CO_2 und Wasserdampf mit der Temperatur und zwar nach den Formeln:

$$CO_2 : cp = 0{,}188 + 0{,}000273\,t - 0{,}00000005371\,t^2$$
$$H_2O : cp = 0{,}420 + 0{,}000364\,t.$$

Demnach mufs die Temperatur des mit kalter Luft verbrennenden kalten Wassergases 1700° betragen. Die LE CHATELIER'sche Formel erwies sich aufser bei dieser auch bei einer Reihe anderer Bestimmungen, in denen Wassergas mit überschüssiger, ausreichender oder nicht ausreichender Luft verbrannt wurde, als durchaus zutreffend. Für die Temperaturmessungen wurde verwendet das WIBORGH'sche Luftpyrometer, das elektr. Pyrometer von LE CHATELIER, die DEKRETEL'sche Lunette pyrometrique, das elektrische Telephonpyrometer von HARTMANN u. BRAUN und die von RÖSSLER (**87**. 707) vorgeschlagenen Legierungen. (Stahl u. Eisen 1893. Nr. 20; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **52**. 203. 16/6.) BODLÄNDER.

James Walker, *Die Siedepunkte homologer Verbindungen. Teil I. Einfache u. gemischte Äther.* Aus den Beobachtungen von DOBRINER (**88**. 204) und PINETTE (**88**. 211) über die K. einiger Äther von Fettalkoholen und Phenolen leiter der Vf. die Formel

$$T = aM^b$$

ab, worin T der Siedepunkt in absoluter Temperatur, M das Molekulargewicht und a und b Konstanten sind, die nur für die Glieder einer Reihe gelten. Die berechneten Werte weichen von den gefundenen um weniger als 1° ab. Die Formel läfst sich durch die Regel ausdrücken: Der Logarithmus des Verhältnisses des K. zweier Glieder einer Reihe, dividiert durch den Logarithmus des Verhältnisses der Molekulargewichte dieser Glieder ist konstant. (London Chem. Soc. [18/5.*]; Chem. News **67**. 286. 16/6.) BODLÄNDER.

W. Ramsay, *Notiz über die Verbindung trockener Gase.* Gelegentlich der Mitteilung von BAKER (Seite 137) erinnert der Vf. daran, dafs er schon 1886 gemeinsam mit YOUNG die Beobachtung veröffentlicht hat, dafs Salmiakdampf, der auf 280° erwärmt war, beim Abkühlen sich nicht in festes Salmiak verwandelte, sondern dafs die Dissociationsprodd. des Salmiaks gasförmig neben einander bestehen blieben, bis etwas W. zugeführt wurde. Da bei den Verss. festen Salmiak zugegen war, so ergiebt sich, dafs auch dieser nicht die Vereinigung von HCl und NH_3 herbeizuführen im stande ist. Die Bildung von Stickstoffdioxyd aus Stickoxyd u. Sauerstoff vermochte der Vf. auch durch langes Trocknen der Gase über Phosphorpentoxyd nicht zu verhindern. (London Chem. Soc. [1/6.*]; Chem. News **67**. 298. 23/6.) BODLÄNDER.

Berthelot und **Matignon**, *Verbrennungswärme der wichtigsten gasförm Kohlenwasserstoffe.* Zwischen den vorhandenen Angaben bestehen geringe Unterschi die teils auf Verunreinigungen der Gase, teils auf den Versuchsmethoden ber Vff. haben daher die Bestimmungen unter Anwendung der kalorimetrischen B und mit komprimiertem Sauerstoff wiederholt. 1. *Wasserstoff.* Die besten stimmungen gaben im Mittel für die Verbrennungswärme 68,15 bei konst. Vol. giebt für konst. Druck 68,99 Cal. — 2. *Kohlenoxyd.* Bei konst. Vol. 67,9, bei k Druck 68,2 Cal. Bildungswärme aus den Elementen 26,1 Cal. — 3. *Methan* Die 1881 gegebene Zahl, 213,5 Cal. bei konst. Druck, bleibt bestehen. Bildungsw aus den Elementen 18,7 Cal. — 4. *Acetylen* C_2H_2. Bei konst. Druck 315,7 Bildungswärme aus den Elementen 58,1 Cal. — 5. *Äthylen* C_2H_4. Das allgem Mittel bei konst. Vol. ist 340,05, bei konst. Druck 341,1 Cal., was mit früheren gaben BERTHELOT's im Einklang steht. Bildungswärme aus den Elementen Cal. — 6. *Äthan* C_2H_6. Bei konst. Vol. 370,9 Cal., bei konst. Druck 372,3 Diese Zahl mufs an die Stelle der früher angegebenen treten, die zu hoch Bildungswärme aus den Elementen 23,3 Cal. — 7. *Propan* C_3H_8. Bei konst. 526,7 Cal., bei konst. Druck 528,4 Cal. Bildungswärme aus den Elementen 30,5 — 8. *Allylen* C_3H_4. Bei konst. Vol. 472,4 Cal., bei konst. Druck 473,6 Cal. Bildu wärme aus den Elementen —52,6 Cal. — 9. *Propylen* C_3H_6. Bei konst. Vol. Cal., bei konst. Druck 499,3 Cal. Bildungswärme aus den Elementen —9,4 Ca 10. *Trimethylen* C_3H_6. Bei konst. Vol. 505,6 Cal., bei konst. Druck 507,0 Bildungswärme aus den Elementen —17,1 Cal.

Nach diesen Zahlen ist die Differenz der Verbrennungswärme homologer stoffe nahezu konstant 157. Der Unterschied in den Bildungswärmen beträgt fähr 5,5 Einheiten. Man kann also folgende Formeln aufstellen, die sich auf förmige KW-stoffe von ähnlicher Konstitutionsformel anwenden lassen.

	Bildungswärme bei konst. Druck	Bildungswärme aus den Elemente
KW-stoffe der Methanreihe	213,5 + 157,5 n	+18,7 + 5,5 n
KW-stoffe der Äthylenreihe	341,2 + 157,5 n	−14,6 + 5,5 n
KW-stoffe der Acetylenreihe	315,5 + 157,5 n	−58,1 + 5,5 n.

Für die Umwandlung eines KW-stoffs in sein Hydrür mit Verminderung Sättigungskapazität (d. h. der Bindungen) hat man:

Erster Grad	$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$	+43,5 Cal.
	$C_3H_4 + H_2 = C_3H_6$ (Propylen)	+43,2 Cal.
Zweiter Grad	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$	+37,9 Cal.
	$C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$	+39,9 Cal.

Die zweite Hydrogenation entwickelt etwas weniger Wärme als die erste. (C. r. 1333—39. [12/6.*].) SACHS

Anorganische Chemie.

Lothar Meyer, *Über den Vortrag der anorganischen Chemie nach dem n lichen Systeme der Elemente.* Vf. tritt lebhaft für die Anwendung des natürli Systems beim Unterricht ein und erörtert, wie er es in Anwendung bringt. Auszug ist nicht möglich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1230—50. 12/6. [29/5.].) WAG

W. A. Shenstone und **Martin Priest**, *Studien über die Bildung von Ozon* Ein bekanntes Volumen Sauerstoff wurde in einem Ozonapparat nach BRODIE Einw. von Entladungen bei wechselnder Potentialdifferenz unterworfen. Die M

des Ozons wurde aus der Volumänderung bestimmt, die mittels eines Quecksilbermanometers beobachtet wurde, wobei Sorge getragen wurde, daſs das Quecksilber mit dem Ozon nicht in Berührung kam. Die Funken wurden teils einem Induktionsapparat, teils einer Influenzmaschine entnommen. Es gelang den Vff., gut übereinstimmende Resultate zu erhalten, aus welchen sich folgendes ergab: Wenn der Zwischenraum, durch welchen die Entladungen gehen, nicht an irgend einem Punkte zu schmal ist, ist die bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck erzeugte Maximalmenge von Ozon unabhängig von der Potentialdifferenz, vorausgesetzt, daſs diese zwischen 33 u. 69 CGS-Einheiten liegt. Ist der Weg, welchen die Entladungen zurücklegen, an irgend einer Stelle sehr kurz, so steht der Maximalprozentsatz Ozon, der zu erreichen ist, im umgekehrten Verhältnis zu den angewandten Potentialdifferenzen. Die Geschwindigkeit, mit welcher Sauerstoff in einem bestimmten Apparat und bei bestimmter Temperatur und Druck in Ozon verwandelt wird, ist bei groſsen Potentialdifferenzen gröſser, als bei geringen, d. h. ein gewisser Prozentgehalt an Ozon wird um so eher erreicht, je höhere Potentialdifferenzen in Anwendung kommen. Der Maximalgehalt Ozon, der in einem bestimmten Apparat erreicht werden kann, ist kleiner, wenn die Zahl der Entladungen in der Zeiteinheit sehr groſs ist, als wenn sie gering ist. Unter sonst gleichen Bedingungen kann der gröſste Maximalgehalt Ozon in einem Apparate erreicht werden, der aus sehr dünnem Glase besteht u. bei dem der Zwischenraum zwischen der äuſseren und der inneren Röhre sehr eng ist; ein solcher Apparat wirkt aber nur sehr langsam, wenn die Mischung seines Gasinhaltes nur durch diese Diffusion bewirkt wird. Unter sonst gleichen Bedingungen wirkt eine Induktionsrolle besser, als eine Influenzmaschine. Die Vff. nehmen an, daſs die stille Entladung die Sauerstoffmoleküle in Atome spaltet, die sich je nach Druck und Temperatur mehr oder minder vollständig zu Ozon vereinigen, daſs aber das Ozon nicht direkt durch die Entladungen gebildet wird. (London Chem. Soc. [18/5.*]; Chem. News **67**. 284—85. 16/6.) BODLÄNDER.

J. E. Gerock, *Selenhaltige Salzsäure.* Rohe u. auch gereinigte HCl soll häufig selenhaltig sein, indem das in der rohen H_2SO_4 enthaltene Selen in die HCl übergeht. Bringt man Kupfer in selenhaltige HCl, so l. es sich schnell auf, indem das Selen als Chlorüberträger dient. Es bleiben glänzende Schuppen zurück, die aus Selenkupfer bestehen und eventuell mit Arsenkupfer verunreinigt sind. Man erhitzt dieselben im Luftstrom und weist im Sublimat das Selen durch Lösen in Königsw., Eindampfen, Aufnehmen mit W. und Zusatz von Natriumdisulfit nach. Das Selen bildet einen roten Nd., Arsen bleibt in Lsg. (J. Pharm. d'Als.-Lorr. 1893. 177; Pharm. Centr.-H. **34**. 360. 22/6.) HEFELMANN.

Spencer U. Pickering, *Die Hydrate des Bromwasserstoffs.* Den sichersten Beweis für die Zuverlässigkeit, mit welcher man aus Knicken in den Kurven der Dichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte etc. die Existenz von Hydraten folgern kann, erblickt der Vf. in dem Nachweis des Tetrahydrats der H_2SO_4, der zwei Hydrate der HNO_3 (**93**. I. 196. 716) u. des Trihydrats der HCl (**93**. I. 596. 771), sowohl durch Knicke, als durch direkte Isolierung. Die Dichten wässerigen Bromwasserstoffs machten die Existenz von drei Hydraten wahrscheinlich, wiewohl die Knicke nicht sehr ausgesprochen sind. Es konnten in der That isoliert werden das bekannte Hydrat $HBr + 2H_2O$, F. $-11{,}2°$, ferner zwei neue Hydrate, $HBr + 3H_2O$, F. $-48°$, und $HBr + 4H_2O$, F. $-55{,}8°$. Bei weiterer Verdünnung konnte zwischen 38 u. 47% die Lsg. auch unterhalb $-80°$ nicht zum Gefrieren gebracht werden. Der Vf. hält es für wahrscheinlich, daſs in diesen Lsgg. ein Pentahydrat enthalten ist, sowohl weil die Kurve der Dichten die Existenz eines solchen wahrscheinlich macht, als auch, weil eine Fl. von der Zus. des Pentahydrats zwischen 750 u. 1950 mm Druck, ohne Veränderung der Zus. zu erleiden, gekocht werden kann. (Philos. Mag. [5.] **36**. 111 bis 117. Juli.) BODLÄNDER.

Duyk, *Neue Darstellungsmethode des metantimonsauren Kaliums.* Das Verf. beruht darauf, dafs die Sulfantimoniate mit Kupferoxyd entschwefelt werden. 100 g schwarzes Antimonsulfid, 150 g Kaliumcarbonat, 100 g gelöschter Kalk u. 20 g Schwefel werden in 12 l W. eingerührt und unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Nach 8 Tagen wird filtriert, das Filtrat, das eine Lsg. von Kaliumsulfantimoniat vorstellt, mit 120 g CuO versetzt und gekocht. Hierbei geht die Bildung des Kaliummetantimoniats vor sich, das man in der h. filtrierten Fl. vorfindet. Das Filtrat wird mit W. verdünnt und mit CO_2 behandelt, wodurch das metantimonsaure Kalium zum Ausscheiden gebracht wird. Der Nd. wird sorgfältig ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Das Produkt entspricht allen Anforderungen, welche an das „Antimoine diaphorétique lavé" gestellt werden, während die Handelsprodukte sonst vielfach verschiedene Zus. zeigen. (Bull. Soc. royal. de Pharm. de Bruxelles **37**. 109; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 169. 24/6.) PROSKAUER.

C. A. Mitchell, *Schwarze Varietät des Antimontrisulfids.* Man l. 5 g Sb_2O_3 in 30 ccm HCl (2 : 1), leitet H_2S ein und kocht die das orangefarbene Sulfid enthaltende Lsg. unter Einleiten von Kohlensäure, wobei das schwarze Sulfid in kurzer Zeit ausfällt. Um alles Antimon auszufällen, leitet man nochmals H_2S ein u. kocht wieder im CO_2-Strome. (Chem. News **67**. 291. 23/6.) BODLÄNDER.

H. Bornträger, *Über künstliche Silikate, ihre Analyse, Zusammensetzung, Formel und Eigenschaften.* Die durch Fällen von Metallsalzlsgg. mit flüssigem Wasserglas erhaltenen Ndd. (**93**. I. 371) haben die (alten) Formeln: $NaO.4SiO_2$, $NaO.2SiO_2$, $CaO.4SiO_2$, $SrO.10SiO_2$, $BaO.4SiO_2$, $Al_2O_3.10SiO_2$, $Cr_2O_3.10SiO_2$, $Fe_2O_3.8SiO_2$, $Ni_2O_3.8SiO_2$, $Co_2O_3.SiO_2$, $Mn_3O_4.8SiO_2$, $ZnO.3SiO_2$, $Ur_2O_3.7SiO_2$, $CuO.3SiO_2$, $SnO_2.4SiO_2$. Der Vf. glaubt, dafs die Ndd. Verbb., nicht Gemenge sind. (Dtsch. Chem.-Ztg. **8**. 186. 6/6. Cölln a. E.) BODLÄNDER.

A. Joannis, *Einwirkung von Sauerstoff auf Natrium- und Kaliumammonium.* Läfst man reinen, trocknen Sauerstoff auf das in flüss. Ammoniak gel. Natriumammonium bei —50° ungefähr einwirken, so wird dieser rasch absorbiert, und die anfangs braunrote Lsg., wird blauschwarz und dann immer blässer, je mehr das alkalische Ammonium verschwindet. Dabei bildet sich in dem verflüssigten Ammoniak ein gelatinöser, thonerdeähnlicher Nd. Getrocknet sieht derselbe rötlich weifs aus. Er löst sich in W. ohne Gasentwicklung aber mit starker Wärmentwicklung. Die Analyse führt zu der Formel $Na_2O.NH_3$, die man auch $N(Na_2H_2)OH$ schreiben kann, wonach sie als *Disodammoniumhydroxyd* erscheint. Sobald diese Verb. entstanden ist, hört aber die Wirkung des O noch nicht auf u. man erhält Na_2O_3, eine blafsrote Verb., die mit W. Sauerstoff entwickelt u. sich in das von VERNON-HARCOURT beschriebene Dioxydhydrat verwandelt. Das Produkt im Augenblicke der Entfärbung von Kaliumammonium hat die Zus. KO und erscheint ebenfalls als gelatinöser Nd. in dem verflüssigten Ammoniak. Diese Verb. sieht etwas dunkler aus als $Na_2O.NH_3$. Bei fortgesetzter Einw. von O wird die Färbung noch dunkler, fast ziegelrot, später wieder heller und endlich chromgelb. Im Augenblicke der dunkelsten Färbung hat man K_2O_3 und dann KO_2. Das Oxyd KO l. sich in W. zu einer oxydierend wirkenden, beständigen Fl., das Oxyd KO_2 l. sich ebenfalls in W., entwickelt aber dabei reichlich O. (C. r. **116**. 1370—73. [12/6.*].) SACHSSE.

W. Muthmann, *Berichtigung* (Seite 13). Die Fällung der salzsauren Cs-Chloridlsg. mit $SbCl_3$ hat nicht die Formel $CsSbCl_4$, sondern $3CsCl.2SbCl_3$. Entsprechendes gilt für die Rb-Verb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1425—26. 16/6. [7/6.] München. Mineralog. Inst.) WAGNER.

G. Lunge und **F. Bachofen**, *Spezifische Gewichte von Chlorkalklösungen.* Die Bestimmung von D. erfolgte durch Aräometer bei 15°. Die Ausgangslösung enthielt

72,17 g bleichendes Chlor, 6,74 g Chloridchlor, 0,13 g Chloratchlor, 65,53 g Kalk, resp. 129,09 g $CaOCl_2$, 10,54 g $CaCl_2$, 0,38 g $Ca(ClO_3)_2$ und 4,21 g $Ca(OH)_2$ im Liter; aus ihr wurden die einzelnen Lagg., deren D. festgestellt wurde, durch Verd. hergestellt u. der Gehalt an bleichendem Chlor in jeder Lag. direkt bestimmt.

D^{15}.	Bleichendes Chlor im Liter. Gramm.	D^{15}.	Bleichendes Chlor im Liter. Gramm.
1,1155	71,79	1,0600	35,81
1,1150	71,50	1,0550	32,68
1,1105	68,40	1,0500	29,60
1,1100	68,00	1,0450	26,62
1,1060	65,33	1,0400	23,75
1,1050	64,50	1,0350	20,44
1,1000	61,50	1,0300	17,36
1,0950	58,40	1,0250	14,47
1,0900	55,18	1,0200	11,41
1,0850	52,27	1,0150	8,48
1,0800	49,96	1,0100	5,58
1,0750	45,70	1,0050	2,71
1,0700	42,31	1,0025	1,40
1,0650	39,10	1,0000	Spur

(Z. angew. Ch. 1893. 326—28. 1/6. Zürich.) BODLÄNDER.

A. Recoura, *Chromodi- und Chromotrischwefelsäure und Chromosulfochromsäure.* Vf. hat früher (**92**. I. 617) die *Chromschwefelsäure*, $(Cr_2.4SO_4)H_2$, beschrieben. Aufser dieser zweibasischen Säure giebt es noch eine vierbasische *Chromodischwefelsäure*, $(Cr_2.5SO_4)H_4$, u. eine sechsbasische *Chromotrischwefelsäure*, $(Cr_2.6SO_4)H_6$. Alle diese Säuren erhält man auf dieselbe Art, indem man eine Lag. des violetten Chromsulfats mit 1, 2 oder 3 Mol. Schwefelsäure auf dem Wasserbade eindampft und dann die erhaltene grüne M. auf 110—120° erhitzt. Das Produkt ist eine feste, tiefgrüne Substanz, die man pulverisieren kann, und die sich in W. in allen Verhältnissen l. Die Lagg. sind in den ersten Stunden schön grün u. zeigen alle früher beschriebenen Eigenschaften. Chrom und Schwefelsäure lassen sich durch die gewöhnlichen Rkk. nicht nachweisen, wenn man gewisse Vorsichtsmafsregeln beobachtet und immer frische und hinreichend verd. Lagg. und nicht zu energische Reagenzien anwendet. Mit schwach konz. Lagg. giebt Chlorbarium einen flockigen, grünlichweifsen Nd. von Ba-Chromosulfat, mit konz. Lagg. wird das chromhaltige Radikal zerstört, und man erhält Ba-Sulfat. Die Neutralisationswärmen der Chromschwefelsäure verglichen mit der der Schwefelsäure ist folgende:

$(Cr_2.4SO_4)H_2$ gelöst + 2NaOH gelöst	+	33,3	Cal.
$(Cr_2.5SO_4)H_4$ gelöst + 2NaOH gelöst	+2 ×	33	Cal.
$(Cr_2.6SO_4)H_6$ gelöst + 6NaOH gelöst	+3 ×	32	Cal.
SO_4H_2 gelöst + 2NaOH gelöst	+	30,8	Cal.

Die Konstitution dieser Verbb. läfst sich durch folgende Formeln darstellen:

Chromsulfat	Chromschwefelsäure	Chromdischwefelsäure	Chromtrischwefelsäure
$(SO_4)_3Cr_2$	$(SO_4)_2Cr_2(SO_4H)_2$	$(SO_4)Cr_2(SO_4H)_4$	$Cr_2(SO_4H)_6$.

Diese Konstitution wird durch die Eigenschaften einer vierten neuen Säure bewiesen, der *Chromosulfochromsäure*, die Vf. durch Verb. von 1 Mol. des grünen Chromsulfats mit 1 Mol. Chromsäure erhalten hat, und in welcher sowohl Schwefelsäure als Chromsäure versteckt sind. Die Formel ist: $Cr_2.3SO_4.CrO_4H_2$, so dafs SO_4H_2 durch CrO_4H_2

ersetzt erscheint: $(SO_4)_2Cr_2 < \begin{matrix} SO_4H \\ CrO_4H \end{matrix}$. Die Formel wird durch die Neutralisationswär bewiesen. (C. r. **116**. 1367—70. [12/6.*].) SACHSSE.

H. N. Warren, *Die Einwirkung von Silicium auf Gold, Silber, Platin u Quecksilber. Platin* nimmt nicht nur nascierendes Silicium auf, sondern verbin sich auch mit graphitischem Silicium bei Erhitzung auf starke Rotglut oder be Erhitzen von Platinschwarz mit amorphem Silicium unter einer Decke von Kie fluorkalium; die entstehende Legierung mit 10% Silicium ist spröde, krystallini und in Säuren wenig l. Reines *Gold* und *Silber* legieren sich mit fertigem Silici nicht, nehmen aber nascierendes Silicium auf, wenn man sie mit Natrium un einer Decke von Kieselfluorkalium erhitzt. Das Silbersilicid mit 5% Silicium fast so spröde, wie Antimon, u. seine Farbe ist der einer silberreichen Goldlegier ähnlich. Mit dieser Legierung vermischt sich reines Silber leicht u. die entstehe siliciumarme Legierung nimmt nicht nur nascierendes, sondern auch fertiges Silici auf. Das so erhaltene Silicid mit 10% Si ist rötlich u. dem Mangan ähnlich. Pulver wird durch konz. Jodwasserstoff zersetzt. Ähnlich verhält sich Gold ge Silicium. Elektrolysiert man durch einen starken Strom eine alkoh. Lsg. von Flu silicium unter Benutzung einer Quecksilberkathode, so nimmt *Quecksilber* et Silicium auf, welches beim Abdestillieren des Hg in amorpher Form zurückbl (Chem. News **67**. 303—4. 30/4.) BODLÄNDER

H. Friedrich, *Über Bleitetrachlorid.* Es entsteht beim Eintragen von B tetrachloridchlorammonium in konz. H_2SO_4, ist flüssig, hat D_0. 3,18 und erstarrt —15°. Mit wenig W. entsteht ein sehr zersetzliches Hydrat mit viel W., PbO_2 HCl. Mit HCl scheint die Verb. $PbCl_6H_2$ zu entstehen. Im Chlorstrom ist es t weise destillierbar, oberhalb 105° tritt explosionsartige Zers. zu $PbCl_2$ und Cl_2 Ausführliche Mitteilung folgt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1434—36. 26/6. [10 Graz. Univ.-Lab.) WAGNER

Edgar F. Smith und **Vickers Oberholtzer**, *Einwirkung der Haloidsäuren Gasform auf Molybdänsäure.* (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. 1893. Sep. v. — C. **93**. II. 193.) BODLÄNDER

B. Kosmann, *Über die Entmischung (Läuterung) der Legierungen und Zerfall der Metalle. I.* Beim Erstarren von inhomogenen Schmelzflüssen tritt e Trennung der einzelnen Bestandteile ein, die nicht als Saigerung bezeichnet wer darf, sondern nach VOIGT als Differentiation, wofür der Vf. Läuterung vorschl Diese Sonderung will der Vf. nicht rein physikalisch durch die Verschiedenheit Schmelzpunkte erklären, sondern chemisch, indem die beim Erstarren der schwersten schmelzbaren Bestandteile entwickelte Wärme zum Teil in chemis Energie übergeht und die Bildung neuer, schwer schmelzbarer Verbb. in der M. vorruft. Die chemische Energie kann auch in den zuletzt erstarrten Massen au speichert werden, indem diese in einen labilen Zustand versetzt werden, aus dem sich erst im festen Zustande in den stabilen Zustand umlagern. Was der Vf., das sogen. Prinzip der gröfsten Arbeit noch immer als geltend zu betrachten sch unter „Zerfall der Metalle" versteht, kann aus dem vorliegenden Teil seiner Betr tungen nicht ersehen werden. (Stahl u. Eisen **13**. 507—11. 15/6. Berlin-Charlott burg.) BODLÄNDER

Organische Chemie.

Gasselin, *Reaktion von Borfluorid auf Äthylalkohol.* Die Rk. erfolgt quantit nach der Gleichung:

$$7BF_3 + 7C_2H_6O = B\langle^{F_2}_{OC_2H_5} + [BF_3 + (C_2H_5)_2O]_3 + 2BF_4H + 2HF + B(OH)_3.$$

Die neu dargestellten Verbb. und deren Derivate werden beschrieben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 401. [26/5.*].) BODLÄNDER.

C. Engler u. **M. Steude**, *Verhalten der Trichloressigsäure bei hoher Temperatur.* Mono- u. Dichloressigsäure zersetzen sich nicht glatt, Trichloressigsäure liefert nicht, wie erwartet werden konnte, Chloroform, sondern *Trichloracetylchlorid.* Die Zers. erfolgt, wie auch durch Bestimmung der anderen Zersetzungsprodukte bestätigt wurde, nach:

$$2CCl_3.COOH = CCl_3.COCl + CO_2 + CO + 2HCl.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1443—44. 26/6. [5/6.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Moureau, *Akrylsäureanhydrid (Propenoid), $(CH_2 : CH.CO)_2O$.* Zur Darst. des Anhydrids läfst man langsam Chlorakryl zu Natriumakrylat, welches in Paraffinöl verteilt ist, zufliefsen und reinigt durch mehrmalige Dest. im Vakuum. Das *Akrylsäureanhydrid* ist eine farblose, stechend riechende Fl., die die Augen ähnlich, aber minder stark reizt, wie das Chlorid; D^0. 1,094, K_{25}. 97°. Beim längeren Aufbewahren wird das Präparat allmählich zähflüssig u. geht in eine weifse feste M. über. Durch W. wird es leicht zers., Brom absorbiert es schon bei gewöhnlicher Temperatur und besonders schnell im Sonnenlicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 413—15. 20/6. Lab. von FRIEDEL.) BODLÄNDER.

Moureau, *Einwirkung des Akrylchlorids auf die Alkohole und die Phenole.* Während im allgemeinen Säurechloride mit Alkoholen unter Entstehung von Äthern und HCl nach der Gleichung reagieren:

$$R.OH + Cl.CO.R' = HCl + R.O.CO.R',$$

findet bei der Einw. von Akrylchlorid auf Alkohole keine Entwicklung von HCl statt, sondern dieser wird unter Lsg. der Doppelbindung von Akrylresten absorbiert. Bei dieser Absorption geht das Chlor niemals in α-Stellung, sondern immer in β-Stellung, was durch Vergleichung der aus Akrylchlorid und Alkoholen entstandenen Äther mit denjenigen ermittelt wurde, die durch direkte Ätherifizierung von β-Chlorpropionsäure erhalten wurde. Es wurden dargestellt die *β-Chlorpropionsäureäther des Methyls*, D^0. 1,198, K. 148°, *Äthyls*, K. 162°, *Propyls*, D^0. 1,092, K. 179 bis 181°, *Isobutyls*, D^0. 1,066, K. 191—193°, u. *Phenyls*, K_{30}. 154—157°. Das Akrylchlorid selbst absorbiert nicht Chlorwasserstoffgas. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 415—17. 20/6. Lab. von FRIEDEL.) BODLÄNDER.

James Walker, *Die Einwirkung von Alkoholen auf Laktone und Ester* (vergl. Seite 51). Es liegt doch ein Fall von Laktonspaltung durch Alkohol vor, nämlich beim 6-Äthoxyl-α-pyron-(3-5)-dicarbonsäureester (**89**. II. 368), der schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgespalten wird. — Ferner wird durch A. und HCl γ-Oxyisocapronsäurelakton und Cumalinsäureester gesprengt. — Betrachtet man ein Lakton als inneren Ester einer Oxysäure, so entspricht der durch A. bewirkten Bildung von oxysaurem Ester bei gewöhnlichen Carbonsäureestern der Ersatz eines Alkoholradikals durch ein anderes. Ein solcher Ersatz findet leicht statt bei Methyloxalat u. Äthylalkohol, sowie Äthyloxalat u. Methylalkohol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1492—93. 26/6. [9/6.] London. University College.) WAGNER.

E. Jahns, *Vorkommen von Betain und Cholin im Wurmsamen.* Das Vorkommen von Santonin und eines isomeren Bitterstoffes in allen Artemisiaarten liefs es auffällig erscheinen, dafs eine in Artemisia gallica beobachtete, nicht näher unter-

suchte Base im Wurmsamen selbst zu fehlen schien. Vf. konnte aber aus dem Sa sowohl Cholin, als Betaïn isolieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1493—96. 26/6. [1 Göttingen.) WAGNE

Moureau, *Über einige substituierte Akrylamide* (vergl. **93**. II. 66). Das *Me akrylamid*, CH_2 : CH.CONH.CH_3, ist eine farblose Fl., deren Geruch dem des A amids ähnlich ist, und die ohne Zers. im Vakuum kocht; K_{30}. 126—129°, K_{760}. unter teilweiser Zers., D^0. 1,018. Ganz ähnlich ist das *Äthylakrylamid*, K_{25}. 127—1 D^0. 0,978. Das *Phenylakrylamid* ist ein weifser, fester, gut krystallisierender K vom F. 104—105°, der in h. W., A. und Chlf. l., in Bzl. wl. ist. Bei der Erhit des Körpers in Ggw. oder Abwesenheit von wasserentziehenden Mitteln findet Bil von Chinolin nicht statt. Das *p-Tolylakrylamid* hat F. 141°, das *o-Tolylakryl* F. 109—110°, das *Methylphenylakrylamid* F. 76—77,5°, das *o-Oxyphenylakryl* F. 123—124°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 419—24. 20/6. Lab. von FRIEDEL.) B

Moureau, *Akrylnitril, Vinylcyanid (Propennitril)*, CH_2 : *CH.CN*. Durch mischung von Akrylamid mit Phosphorsäureanhydrid und Dest. erhält man 30% theoretischen Menge *Akrylnitril*, CH_2 : CH.CN, das einfachste ungesättigte N Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Fl., besitzt einen schwachen Geruch Blausäure und reizt nicht die Augen. Es ist in W. l., hat K_{760}. 78°, D^0. 0,843, die berechnete DD. Hervorzuheben ist, dafs K. niedriger ist, als K. 84° des A nitrils und K. 97° des Propionitrils, was im Widerspruch steht zu den Regeln, die kohlenstoffreicheren Glieder einer Reihe höher sieden, als die kohlenstoffärm und dafs die ungesättigten Verbb. höher sieden, als die entsprechenden gesätti In Chlf.-Lsg. absorbiert Akrylnitril 2 Atome Brom u. geht in *αβ-Dibrompropio* (2.3-Dibrompropannitril), CH_2Br.CHBr.CN, über. Dasselbe ist eine in W. unl deren Dampf die Augen stark reizt; D^0. 2,161. — Akrylnitril, welches identis mit dem oben beschriebenen Prod., kann man auch durch die Einw. von Phos säureanhydrid auf das *Nitril der Hydrakrylsäure*, CH_2OH.CH_2.CN, erhalten. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 424—27. 20/6. Lab. von FRIEDEL.) BODLÄND

Béchamp, *Birotation der Glykose*. Die mit einem Molekül W. krystalli Glykose zeigt in wss. Lsg. Multirotation. DUBRUNFANT hatte dieselbe auf ei der Lsg. vorgehende Umlagerung des wasserhaltigen Moleküls zurückgeführt. Vf. glaubt aber, dafs die Änderung des Drehungsvermögens mit der Zeit durc allmähliche Dissociation des wasserhaltigen Moleküls in das wasserfr erklären sei, und dafs dem letzteren die definitive Rotation zukomme, währen Drehung der frisch bereiteten Lsg. auf das krystallisierte Hydrat zurückzuführe Entwässert man die wasserhaltige Glykose bei 100°, wobei dieselbe schmilzt, so man amorphe, wasserfreie Glykose, die in Berührung mit W. nicht das Hydrat und deren Lsgg. keine Multirotation zeigen, sondern sofort das endgiltige Rotationsvermögen haben. Entwässert man aber das Glykosehydrat unterhalb wobei es nicht schmilzt, so erhält man eine andere Modifikation der wasse Glykose, die in Berührung mit W. sofort das krystallisierende Hydrat bildet, deren Lsg. in W. das höhere Drehungsvermögen besitzt, das allmählich sinkt. wasserfreie Glykose existiert also in zwei Molekularzuständen, in deren eine sich direkt mit W. unter Bildung des krystalltsierten Hydrats verbindet, in anderem sie amorph bleibt und kein W. aufnimmt. Ähnliche Unterschiede im kularzustande kann man bei allen amorphen Substanzen annehmen, auch wen der Krystallisation mit oder ohne W. fähige Modifikation noch nicht bekan Von diesem Gesichtspunkte aus will der Vf. die Drehungsvermögen der für ihm unterschiedenen Modifikationen der *Stärke*, sowie der *Cellulose* und ihrer fikationen untersuchen.

Das Drehungsvermögen des *Osseïns* oder *Gelatine*, des *Chondrins* und des *Cartilageïns* ändert sich sehr stark mit der Temperatur, und diese Eigentümlichkeit zeigt sich auch bei ihren Verdauungsprodukten, während sie bei den übrigen Proteïnsubstanzen nicht vorhanden ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.[**9**. 401—3. [26/5.*] 20/6.) BODLÄNDER.

C. Scheibler und **V. Mittelmeier**, *Trehalum, ein neues Kohlehydrat.* Aus den Rückständen der Darst. von Trehalose aus Trehalamanna erhielten Vff. durch Kochen mit W. ein Filtrat, das beim Erkalten das Trehalum ausscheidet. Ausbeute 9 g aus 57 g Trehala, Zus. $C_{24}H_{42}O_{21}$, sehr hygroskopisch, wl. in k. W. (0,0591% bei 16—18°), $[\alpha]_D$ +179°, reduziert Cu-Lsg. nicht, und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Durch Hydrolyse mittels Mineralsäuren entsteht d-Glucose. Bei 150° erfolgt keine Umwandlung, bei 155° erfolgt 0,58% Gewichtsabnahme, bei 180—183° werden weiter 1,64% verloren, es entstehen als Trehaline bezeichnete dextrinartige Zwischenprodd. zwischen Trehalum und Dextrose. Trehalum und Trehaline geben mit J Farbreaktionen, Diastase etc. verändern Trehalum nicht. Auch ein Acetat kann erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1331—36. 12/6. [1/6.].) WAGNER.

A. Reychler, *Über eine neue Art der Darstellung des Harnstoffs.* Die Oxydation *des Cyankaliums* auf nassem Wege gelingt sehr leicht durch Natriumhypochlorit und mit Hilfe dieses bei gewöhnlicher Temperatur angewandten Oxydationsmittels erhielt der Vf. in kurzer Zeit aus Cyankalium 90% der theoretischen Ausbeute an Harnstoff. Bei der Oxydation durch Natriumsuperoxyd wurde nur eine geringe Ausbeute erhalten. Die Oxydation von *Formamid* durch Natriumhypochlorit liefert 37,5% der theoretischen Ausbeute an Harnstoff. — Der Vf. hält es für möglich, daſs nach den Anschauungen von NEF (**92**. II. 475) das Cyankalium als ein ungesättigtes Derivat des Kohlenoxyds aufzufassen ist, u. daſs die Rk. mit Natriumhypochlorit nach der Gleichung verläuft:

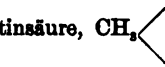
$$\equiv C{-}NK + NaOCl = C\begin{cases} NK \\ ONa \\ Cl \end{cases} = C\lessdot^{NK}_{O} + NaCl.$$

Bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf Formamid entsteht wahrscheinlich zunächst der Körper $HC\lessdot^{O}_{NHCl}$, analog der Verb. HCONHBr, die HOFMANN durch die Einw. von Brom und Natronlauge auf Formamid erhalten hatte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 427—29. 20/6.) BODLÄNDER.

C. Willgerodt, *Zur Kenntnis der Jodoso- und Jodoverbindungen.* 1. *Jodosobenzol.* a. Kocht man Jodosobenzol mit W., so entsteht Jodobenzol nach:

$$C_6H_5JO = C_6H_5JO_2 + C_6H_5J.$$

Luftsauerstoff kann das Jodosobenzol nicht oxydieren. b. Titration des Jodosobenzols mit KJ etc. ist nur bei Zusatz von Eg. oder HCl möglich, u. zwar werden dann 2 Atome J erhalten. c. Chromsaures Jodosobenzol (Phenyljodmonochromat, $C_6H_5.J\lessdot^{O}_{O}>CrO_2$, entsteht aus den Eg.-Lsgg. von Jodosobenzol u. CrO_3. Salpetersaures Jodosobenzol, $C_6H_5J(NO_3)_2$, monoklin, 2,3124 : 1 : 1,2784, β 51° 45′. — *Jodobenzol.* a. Jodobenzol geht durch HCl in salzsaures Jodosobenzol über. b. Jodobenzol und H_2O_2 liefert Jodbenzol. c. Chromsäure verwandelt Jodobenzol in Jodbenzol. — *Derivate.* a. m-Nitrophenyljodidchlorid, $C_6H_4(NO_2)JCl_2$, gelbe Plättchen; m-Nitrojodosobenzol, $C_6H_4(NO_2)JO$, m-Nitrojodosobenzolacetat, $C_6H_4(NO_2)J(O_2C_2H_3)_2$, Säulen. b. m-Nitrojodosobenzolmonochromat, $C_6H_4(NO_2)JO_4Cr$, rotes Pulvér. c. m-Nitrojodobenzol, $C_6H_4NO_2JO_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1307—13. 12/6. [29/5.] Freiburg i. B.) WAGNER.

P. de Chambrier, *Über die angebliche Bildung von o-Kresol aus p-Homosalicylsäure.* Aus p-Homosalicylsäure u. α-Kresotinsäure,  , entsteht auch beim Erhitzen mit CaO ausschliefslich *p-Kresol.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1692 bis 1694. 10/7. [27/6.] Zürich. HANTZCH's Lab.) WAGNER.

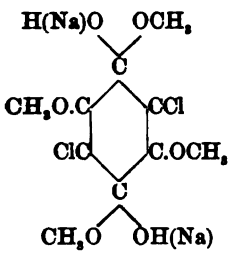
J. Norman Collie, *Die Darstellung eines Fluoresceïns aus Camphersäureanhydrid.* Gegen die der Camphersäure (**92.** I. 778) zugeschriebene Konstitution, wonach die Säure zum Bernsteinsäuretypus gehört, konnte geltend gemacht werden, dafs kein Fluoresceïn aus dem Anhydrid dargestellt worden ist; es hat sogar MARSH (**91.** II. 538) gezeigt, dafs das Anhydrid kein Fluoresceïn bildet. Der Vf. fand aber, dafs unter bestimmten Bedingungen *Camphersäureanhydrid* leicht in ein Fluoresceïn verwandelt werden kann, am besten beim Erwärmen eines Moleküls des Anhydrids mit 2 Molekülen Resorcins in Ggw. von wenig Chlorzink auf 180°. Das entstehende *Fluoresceïn*, $C_{22}H_{22}O_5$, ist ein rotbraunes Pulver mit grünlichem Glanze; in Alkalien löst es sich mit roter Farbe und zeigt in verd. wss. Lagg. eine schöne grüne Fluorescenz. Wenn man statt Chlorzink H_2SO_4 verwendet, entsteht nur wenig Fluoresceïn und hauptsächlich eine braune Verb., welche Baumwolle, die mit Thonerde gebeizt ist, rot färbt. Da auch *Isopropylglutarsäureanhydrid* ein *Fluoresceïn* bildet, so ist noch nicht entschieden, ob die Camphersäure zum Bernsteinsäure- oder zum Glutarsäuretypus gehört. (London Chem. Soc. [1/6.*]; Chem. News **67.** 297.) BODLÄNDER.

C. Engler und **Ed. Löw**, *Verhalten einiger organischer Säuren und Ester bei höherer Temperatur.* Um weitere Aufklärung über die Bildung des Petroleums aus tierischen Stoffen zu gewinnen, wurde zunächst das Verhalten der *Phenylessigsäure* bei hoher Temperatur und Druck geprüft. Es entstand bei 340—370° und 10 Atm. hauptsächlich Toluol und CO_2, daneben Dibenzylketon und CO. Das Dibenzylketon erleidet Spaltung in Toluol und CO. Druck ist für die geschilderte Zers. notwendig, die Temperatur allein genügt nicht zur Zers. *Benzoësäure und Essigsäure* zeigen bei 390° im Rohr keine Zers., auch *Hydroximmtsäure* wird nur geringfügig unter CO_2-Bildung zersetzt. *Zimmtsäure* erleidet starke Zers. in Styrol, CO_2, wenig CO, höher sd. KW-stoffe und Harz. *Äthylacetat*, *Methylbenzoat* werden nicht verändert, *Äthylbenzoat* giebt glatt Benzoësäure und Äthylen, *Methylphenylacetat* giebt Toluol, Methylalkohol, CO_2, CO und CH_4, *Benzoësäureamylester*, Benzoësäure und Amylen. Hieraus folgern Vff., dafs bei zunehmend negativer Natur des Kerns (Mol. weniger COOH) die Zersetzlichkeit zunimmt, ebenso in homologen Reihen mit steigendem C-Gehalt. In letzterem Falle nimmt die sogen. negative Natur allerdings ab, dies soll dann veranlassen, dafs auch Lsg., d. h. Spaltung der Kohlenstoffketten, eintritt. Da bei künstlicher Druckdestillation von Fett und Teer viel CO entsteht, dies im natürlichen Erdöl aber kaum vorkommt, mufs dessen Bildung bei niedrigeren Temperaturen erfolgen, als die der Verss. waren. Die Bildung der Benzolkohlenwasserstoffe im Petroleum braucht nicht pyrogen erfolgt zu sein, kann vielmehr, wie die Verss. mit Phenylessigsäure zeigen, auch aus Resten tierischer Substanz erfolgen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1436—43. 26/6. [5/6.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Wilhelm Wachter, *Über o-Jodbenzoësäure und einige Derivate derselben.* Zur Darst. diazotiert man 13,7 g Anthranilsäure mit 100 ccm verd. H_2SO_4, 7,5 g $NaNO_2$ in 10 ccm W. und gieſst in 25 g KJ und 25 ccm verd. H_2SO_4, worauf man kocht, F. 162°. Methylester, K_{25}. 167°; Äthylester, K. 275°; Chlorid, K_{19}. 135°, F. 35—40°. *o-Jodbenzophenonoxim*, F. 152°, liefert *Phenylindoxazen*; Amid, Nadeln, F. 183°; Anilid, Blättchen aus A., F. 142°; o- und p-Toluidid, F. 165°, bezw. 170°; o-Jodbenzoylphenylhydrazid, hellgelbe Nadeln, F. 203° u. Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1744—45. 10/7. [30/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Engler und **L. Dengler**, *Die Kondensationen des Acetophenons durch Erhitzen für sich und mit Chlorzink.* Nach Seite 260 zersetzt sich beim Überhitzen das Dibenzylketon in Toluol u. CO. Erhitzt man Acetophenon 16 Tage zum Kochen, so sind noch 20% unzersetzt, ferner bildet sich Harz, 20% *Dypnon*, 45% *Triphenylbenzol* und ein bei 109° schm. Körper. Im zugeschmolzenen Rohr entsteht CO, CO_2, CH_4 u. H, benzoësaures Na und die vorgenannten Prodd. Dypnon etc. Mit der Temperatur steigt die Menge des Gases aus der Benzoësäure, ferner das Triphenylbenzol, während Dypnon abnimmt. In dem bei 109° schm. Körper wird *α-β-Diphenylfurfuran* vermutet, das durch Oxydation des Dypnons entstehen würde. Thatsächlich entsteht der Körper beim Erhitzen von Dypnon mit Nitrobenzol. Setzt man dem Acetophenon Chlorzink zu, so entsteht kein Diphenylfurfuran, wohl aber Dypnon, Triphenylbenzol und Benzoësäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1444—49. 26/6. [5/6.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.) WAGNER.

C. Loring Jackson und **H. S. Grindley**, *Über Hemiacetale, die sich von substituierten Chloranilen ableiten.* Vff. teilten **93**. I. 644 mit, daſs Natriummalonsäureester aus Diphenoxydichlorchinon die Phenoxygruppen entfernt. Ähnlich wirkt Natriumäthylat, es entsteht *Dimethoxydichlorchinon*, $C_6(CH_3O)_2Cl_2O_2 + 2CH_3.COH$. Zunächst eine Natriumverb. Den Verbindungen soll die nebenstehende Formel zukommen. Es läge also ein Hemiacetal vor. Natriumäthylat wirkt entsprechend. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1631—33. 10/7. [3/6.].)



WAGNER.

Arthur Binz, *Über das optische Drehungsvermögen homologer und isomerer Terpenderivate und über neue Abkömmlinge des Fenchylamins.* Während nach WALLACH und KUTHE (**93**. I. 85) Menthon bei Überführung in Menthonoxim und Reduktion desselben ein anderes Menthylamin liefert, als beim Erhitzen mit Ammoniumformiat und Verseifung der Formylverb., liefert *Fenchon* nach beiden Methoden dasselbe Fenchylamin, was durch die Unters. des *Butyrylfenchylamins* festgestellt wurde, das aus Fenchylamin beider Darstellungsarten gewonnen wurde. Es wurden folgende Fenchylaminderivate untersucht:

	F.	K. im Vakuum	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Formylfenchylamin . . .	114°	—	−36,56	− 66,04
Acetylfenchylamin . . .	99°	159°	−46,62	− 90,73
Propionylfenchylamin . .	123°	246°	−53,16	−110,88
Butyrylfenchylamin . .	77,5	173°	−53,11	−118,19
Fenchylamin	—	—	−24,89	− 38,00
Fenchonoxim	165°	—	+52,44	+ 87,40

Durch Kondensation des linksdrehenden Fenchylamins mit Aldehyden wurden dargest.:

	F.	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Benzylidenfenchylamin	42°	+73,14	+175,90
o-Oxybenzylidenfenchylamin	94°	+66,59	+170,77
p-Oxybenzylidenfenchylamin	175°	+72,00	+184,65
o-Methoxybenzylidenfenchylamin . .	56°	+59,20	+160,09
p-Methoxybenzylidenfenchylamin . .	55°	+78,05	+211,07

Während in den Säurederivaten der Sinn der Drehung des Fenchylamins nicht verändert wird, geht die Linksdrehung bei Kondensation mit Aldehyden in starke Rechtsdrehung über. Die Zahlen der letzten Tabelle zeigen, daſs ortsisomere Körper verschiedenes Drehungsvermögen besitzen.

Die beiden von WALLACH und KUTHE dargestellten *Menthylamine* haben $[\alpha]_D$ —38,07 u. +14,71, verhalten sich also nicht wie Bild u. Spiegelbild. Das Drehungsvermögen folgender Prodd. wurde festgestellt:

	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
[O]-Menthylamin	—	—38,07	—58,90
Bromhydrat	Wasser	—29,32	—69,04
Jodhydrat	—	—24,72	—69,77
[A]-Menthylamin	—	+14,71	+22,76
Chlorhydrat	Wasser	+17,24	+32,94
Bromhydrat	„	+13,83	+32,56
Jodhydrat	„	+11,79	+33,28
Chlorhydrat	Äther	+ 8,34	+15,94
Bromhydrat	„	+ 5,26	+12,38

Die Molekularrotation aller Salze derselben Base in wss. Lsg. ist also gleich groſs; daraus ergiebt sich $[\alpha]_D$ des [O]-Ions $C_{10}H_{19}NH_3$ —44,57° u. $[\alpha]_D$ des [A]-Ions +21,45°. Die Differenz [O]-Ion gegen [O]-Base ist gleich [A]-Ion gegen [A]-Base.

Folgende Säurederivate beider Menthylamine wurden untersucht:

	$[\alpha]_D$ in Essigäther	Diff.	$[\alpha]_D$ in Chloroform	Diff.
[O]-Formylmenthylamin	—76,47		—83,37	
[A]-Formylmenthylamin	+50,43	26,04	+54,03	29,34
[O]-Acetylmenthylamin	—76,58		—81,81	
[A]-Acetylmenthylamin	+45,09	31,49	+50,57	31,24
[O]-Propionylmenthylamin	—67,26		—76,53	
[A]-Propionylmenthylamin	+40,01	27,25	+45,14	31,39
[O]-Butyrylmenthylamin	—64,16		—72,10	
[A]-Butyrylmenthylamin	+35,64	28,52	+40,50	31,59

Von Interesse ist die angenäherte Gleichheit der Differenzen zwischen den Rotationen isomerer Verbb.

Eine Vergleichung der Drehungsvermögen einer Reihe von Fenchon- u. Menthonderivate ergiebt, daſs im Widerspruch zu der Regel von GUYE die Änderung des Drehungsvermögens bei Einführung verschiedener Substituenten nicht einfach eine Funktion des Molekulargewichts jener ist, daſs ferner, wie oben erwähnt, ortsisomere Körper von einander abweichendes Drehungsvermögen besitzen, was gleichfalls der Regel von GUYE widerspricht, und daſs sich ein Rotationsäquivalent für die Gruppe CH_2 aus Beobachtungen an einzelnen homologen Reihen ergiebt, denen allerdings Beobachtungen an anderen Körperklassen widersprechen. (Inaugural-Dissertation Göttingen 1893.) BODLÄNDER.

A. Bach, *Spaltung der Kohlensäure durch die Sonnenstrahlen.* Um nachzuweisen, daſs sich Formaldehyd bei der Spaltung der Kohlensäure bildet, kann man sich der von TRILLAT (**93**. I. 1047) entdeckten Rk. bedienen. Vf. l. 15 ccm *Dimethylanilin* in 300 ccm W., die durch 15 ccm Schwefelsäure angesäuert waren, u. brachte die Lsg. in drei Flaschen *a*, *b* und *c*. Die Flasche *a* wurde verschlossen, durch die

beiden anderen wurde CO_2 geleitet, nachdem *c* mit grauem Papier umwickelt worden war. Nach zwei Stunden wurde aus jeder Flasche eine Probe herausgenommen. Die Fl. wurde mit Soda neutralisiert, das überschüssige Dimethylanilin durch mäfsiges Kochen verjagt, filtriert, ausgewaschen, und auf die mit Essigsäure angefeuchteten Filter etwas Bleisuperoxyd geworfen. Die Lsg. *a* gab keine blaue Färbung, die Lsg. *b* gab eine intensive Blaufärbung, herrührend von der Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, das durch die Verb. von Dimethylanilin mit dem Formaldehyd entstanden war. Die Lsg. *c* gab auch eine blaue Färbung, die aber viel schwächer war als bei der Lsg. *b*. Schon diffuses Sonnenlicht und selbst eine Gasflamme sind im stande, die Spaltung der CO_2 bei Ggw. von Dimethylanilin hervorzurufen. (C. r. **116**. 1389. [12/6.*].) SACHSSE.

A. Trillat, *Neue Reihe von Farbstoffen.* Der Formaldehyd reagiert leicht auf Anilin und giebt Anhydroformaldehydanilin, $C_6H_5N:CH_2$. Vf. hat nun die Einw. des Aldehyds auf mehrfach amidierte Verbb. untersucht, und zwar auf Rosanilin, Safranin, Chrysanilin, Amidoalizarin und auf Azoverbb., und beschreibt die dabei entstehenden Farbstoffe. (C. r. **116**. 1382—85. [12/6.*].) SACHSSE.

Alfred Salomon, *Über Oxazoline und Thiazoline, und eine neue Darstellungsweise der letzteren.* Aus β-Bromäthylamin u. β-Brompropylamin mit o- u. p-Toluylchlorid entstanden in Oxazoline überführbare Prodd., die durch PS_5 in Thiazoline übergingen. *Bromäthyl-o-toluylamid*, $C_{10}H_{12}NOBr$, Schuppen aus Lg., F. 70—71°; *μ-o-Tolyloxazolin*, $C_{10}H_{11}NO$, K_{755}. 254—255°, Pikrat, $C_{10}H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, F. 144°; Platinsalz, $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, orangefarben, F. 188—189°. *Amidoäthyltoluylatbromhydrat*, $C_{10}H_{14}NO_2Br$, Täfelchen aus Amylalkohol, F. 155—156°; Pikrat, $C_{10}H_{13}NO_2.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, F. 187—188°; *β-Brompropyl-o-toluylamid*, $C_{11}H_{14}NOBr$, Nadeln aus Benzol, F. 85—86°; *β-Methyl-(μ)-o-tolyloxazolin*, $C_{11}H_{13}NO$, K_{762}. 257—258°; Pikrat, $C_{11}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, F. 128—129°; Pt-Salz, $(C_{11}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, rhombische Blättchen, F. 180—181°; *Bromhydrat des β-Amidopropyl-o-toluylats*, $C_{11}H_{16}NO_2Br$, Nadeln aus Benzol, F. 139—140°; Pikrat, $C_{11}H_{15}NO_2.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Blättchen, F. 191—192°; *β-Chlorpropyl-o-toluylamid*, $C_{11}H_{14}NOCl$, Nadeln aus Lg., F. 84°. *Bromäthyl-p-toluylamid*, $C_{10}H_{12}NOBr$, Blättchen aus Bzl., F. 128—129°; *μ-p-Tolyloxazolin*, $C_{10}H_{11}NO$, Nadeln, F. 66°, K_{760}. 264 bis 265°; Pikrat, $C_{10}H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, F. 187—188°; Pt-Salz, orangefarbene Nädelchen, F. 185—186° u. Zers.; *Bromhydrat des Amidoäthyl-p-toluylates*, $C_{10}H_{14}NO_2Br$, rhombische Tafeln aus Amylalkohol, F. 167°, Pikrat, $C_{10}H_{13}NO_2.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, F. 179—180°. *β-Brompyroxyl-p-toluylamid*, $C_{11}H_{14}NOBr$, F. 157—158°; *β-Methyl-(μ)-p-toluyloxazolin*, $C_{11}H_{13}NO$, K_{754}. 264—265°; Pikrat, $C_{11}H_{13}NO.C_6H_3NO_2O_7$, gelbe Nadeln, F. 182—183°; Pt-Salz, $(C_{11}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, orangefarbene Blättchen, F. 183—184° u. Zers.; Pikrat des β-Amidopropyl-p-toluylats, $C_{11}H_{15}NO_2.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, F. 183—184°; *β-Chlorpropyl-p-toluylamid*, $C_{11}H_{14}NOCl$, Nadeln aus Lg., F. 77—78°. *β-Methyl-(μ)-o-tolylthiazolin*, $C_{12}H_{13}NS$, K_{758}. 284—295°, Pikrat, $C_{11}H_{13}SN.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, F. 135—136°; *β-Methyl-(νl)--p-tolylthiazolin*, K_{757}. 294—295°; Pikrat, $C_{11}H_{13}NS.C_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln, F. 140—141°; Pt-Salz, $(C_{10}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$, F. 175—176° u. Zers. Auch o- und p-Tolylthiazolin, sowie Methyl-μ-phenylthiazolin wurden analog gewonnen, alle schon aus Thiamiden früher dargestellt. o-Tolylthiazolin ist unzersetzt flüchtig, K_{760}. 281 bis 282°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1321—30. 12/6. [31/5.] Berlin I. Univ.-Lab.) WAGNER.

Martin Freund und **Hermann Haase**, *Über p-Nitrophenylmethyloxybiazolon und einige seiner Umsetzungsprodukte. p-Nitrophenylmethyloxybiazolon*, $C_9H_7N_3O_4$, gelbliche Nadeln aus 50%igem A., F. 124°, entsteht durch Nitrieren des Biazolons, Acetylverb. $C_8H_9N_3O_3$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 205°; *p-Nitrophenylhydrazin*,

...RARY ...OF THE

$C_9H_7N_3O_2$, ist bereits bekannt; *Dinitrophenylmethyloxybiazolon*, $C_9H_6N_4O_6$, F. 127°; *p-Amidophenylmethyloxybiazolon*, $C_9H_9N_3O_2$, Nadeln aus h. W. oder A., F. 125°; Chlorhydrat, $C_9H_9N_3O_2.HCl$, Blättchen, F. 220°; Pt-Salz, $(C_9H_9N_3O_2)_2H_2PtCl_6$, goldgelbe Prismen; Sulfat, $(C_9H_9N_3O_2)_2H_2SO_4$, Nadeln aus W. oder verd. A., F. 250° u. Zers.; Nitrat, $C_9H_9N_3O_2.HNO_3$, Prismen aus A., F. 180°; Oxalat, $(C_9H_9N_3O_2)_2(COOH)_2$, Nädelchen; Acetylverb. $C_{11}H_{11}N_3O_3$, Nadeln aus A., F. 194°. Benzoylchlorid, $C_{16}H_{13}N_3O_3$, Täfelchen aus A., F. 207—208°; sym. *Di-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid*, $C_{19}H_{16}N_6O_4S$, Blättchen, F. 208°; *Mono-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid*, $C_{10}H_{10}N_4O_2S$, Nadeln aus A., F. 203°; *Mono-p-phenylmethyloxybiazoloncarbamid*, $C_{10}H_{10}N_4O_3$, F. 193°; sym. *Di-p-phenylmethyloxybiazoloncarbamid*, $C_{19}H_{16}N_6O_5$, F. 290°; sym. *Monophenyl-mono-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid*, $C_{16}H_{14}N_4O_2S$, F. 170°. *p-Amidoacetylphenylhydrazin*, $C_8H_{11}N_3O$, Blättchen aus A., F. 146°; *p-Acetylamidoacetylphenylhydrazin*, $C_{10}H_{13}N_3O_2$, bräunliche Nadeln, F. 221°; *p-Hydrazidophenylmethyloxybiazolonchlorhydrat*, $C_9H_{10}N_4O_2.HCl$, Blättchen, F. 220°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1315—21. 12/6. [2/6.].) WAGNER.

Julius Ephraim, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Laktone.* (Vgl. R. MEYER u. SAUL S. 202.) Benzalphtalid und Phenylhydrazin reagieren nach:

$$C_{15}H_{10}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{21}H_{16}N_2O + H_2O,$$

die Verb. ist als Phtalazonderivat, (3)-Phenyl(-1-)benzylphtalazon zu betrachten. Weitere Mitteilungen folgen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1376—78. 16/6. [1/6.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

A. Bischoff und **P. Walden**, *Über einige Anilide und Toluide, welche in zwei Modifikationen auftreten.* (Vorl. Mitt.) Aus PCl_5 und den Aniliden etc. der Milchsäure entstehen Brenztraubensäurederivate, die in eine zweite Modifikation übergehen können. Die Verbb. X.CO.CO.NHY sind in kaltem, wss. Alkali löslich, was für die NEF'sche Formel X.CO.C(OH):NY spricht. Aus der Alkalilsg. fällt Säure die neue isomere Verb., die auch in Alkali l., u. daraus durch Säure unverändert gefällt wird. Die Umlagerungsprodukte haben wesentlich höheren F., das Brenztraubensäureanilid F. 104°, giebt z. B. eine Verb. F. 196°. Siedepunktsbestimmung der Acetonlsg. zeigt, dafs die umgelagerte Verb. das doppelte Molekulargewicht hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1461—62. 26/6. [8/6.] Riga. Polyt.) WAGNER.

R. Meldola, **E. M. Hawkins** und **F. B. Burls**, *Azoverbindungen der o-Reihe.* Die Konstitution der o-Azoverbb. ist unsicher, da einige Rkk. auf die Hydrazonformel, z. B. X.NH.N:$C_{10}H_6$:O, andere auf die Azoformel, z. B.: X.N_2.$C_{10}H_6$.OH, hindeuten. Wenn auch die o-Azoverbb. selbst vielleicht tautomer sind, so kann dies nicht für die Acetyl- und Benzoylderivate derselben gelten. (Vgl. MELDOLA und MORGAN, **89**. I. 345. 519.) Durch Reduktion dieser Körper mit Zinkstaub und Essigsäure haben GOLDSCHMIDT und BRUBACHER Acetanilid und Benzanilid erhalten (**91**. II. 427); bei Reduktion mit Zinnchlorür entstehen diese Produkte nicht. Indem die Vff., GOLDSCHMIDT und BRUBACHER's Arbeiten bei den Derivaten von o- und p-Toluolazo-β-naphtol wiederholten, fanden sie, dafs auch *Acetamido-β-naphtol* ein Produkt der Reduktion ist, und diese Verb. wird aus mehreren anderen Acetylderivaten in gröfserer Menge bei der Rk. gebildet. So wurden aus einem Acetylderivat der Form:

$$X.N_2.C_{10}H_6.OC_2H_3O \text{ oder } X.N(C_2H_3O).N:C_{10}H_6:O,$$

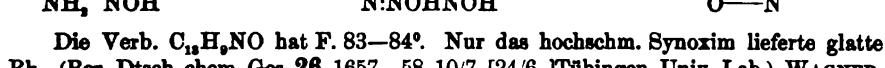
bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure folgende Körper erhalten: X.NH.C_2H_3O.$C_{10}H_6$(NH.C_2H_3O).OH(β).X.NH_2 und $C_{10}H_6$.NH_2.OH(β). Die Menge des Acetamido-β-naphtols, die aus dem Acetylderivat von Benzolazo-β-naphtol entsteht, ist sehr gering. Die Menge des Acetamido-β-naphtols wächst aber mit der Anzahl der in X enthaltenen Methylgruppen und beträgt bei der Reduktion des Acetylderivates von Pseudocumolazo-β-naphtol etwa 9,2% dieses Stoffes.

Es wurden folgende Körper untersucht: *Acetylderivat von p-Toluolazo-β-naphtol*, rote Prismen, F. 99°, *Acetylderivat von p-Chlorbenzolazo-β-naphtol*, flache, rote Nadeln oder Blättchen, F. 133° und *Pseudocumolazo-β-naphtol*, bronzefarbene Prismen oder scharlachrote Nadeln, F. 163—164°. Andere Acetylderivate wurden nicht weiter untersucht, sondern direkt reduziert. Das Acetylderivat von Benzolazo-β-naphtol gab bei der Reduktion eine kleine Menge Acetamido-β-naphtol, aufser bei Anwendung von Zinnchlorür, wobei hauptsächlich ein Derivat des Naphtylphenyls oder des Naphtylphenylamins entsteht.

Das Auftreten von Acetamido-β-naphtol unter den Reduktionsprodukten spricht gegen die Hydrazonformel der o-Azoverbb. Die gleichzeitige Bildung von Acetanilid, Acettoluid etc. neben Acetamido-β-naphtol kann weder durch die Azo-, noch durch die Hydrazonformel allein erklärt werden. Nimmt man aber an, dafs als Zwischenprodukt eine Anhydroverb. entsteht, so kann dadurch der Verlauf der Reduktion gedeutet werden. Dieselbe Anhydroverb. würde entstehen, sowohl, wenn die Acetylgruppe in der ursprünglichen Verb. an Stickstoff oder an Sauerstoff gebunden ist, so dafs die Frage nach der Konstitution der o-Azoverbb. noch offen bleibt. (London Chem. Soc. [1/6.*]; Chem. News **67**. 297. 23/6.) BODLÄNDER.

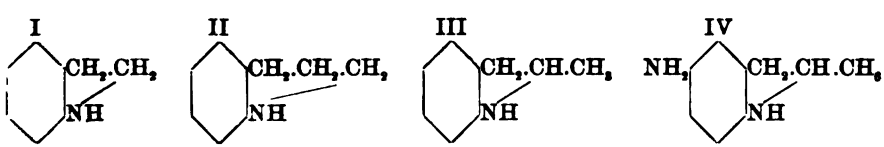
Ch. Trapesonzjanz, *Über einige neue Oxime und Oximäther*. Beschrieben sind *Methyl-n-butylketoxim*, $CH_3.C(NOH).CH_2CH_2.CH_2.CH_3$, fl., K_{757}. 185°, K_{112}. 138°, D^{20}_4. vac. 0,8971; *Methylisamylketoxim*, $CH_3.C(NOH).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, K_{761}. 195—196° unter teilweiser Zers., D^{20}_4. vac. 0,8881; *Methylphenylketoximäthyläther*, $CH_3.C(NO_2C_2H_5)C_6H_5$, fl., K_{48}. 200—202°, D^{20}_4. vac. 0,9997°; *Äthylphenylketoxim*, $CH_3.CH_2.C(NOH).C_6H_5$, optisch zweiaxige Tafeln, F. 52—53°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1426—28. 26/6. [8/6.] Riga. Polyt.) WAGNER.

F. von Meyenburg, *Synthese von α-Phenylindoxazen aus o-Amidobenzophenonoxim*. Beim Diazotieren des Oxims erhält man *α-Phenylindoxazen:*



Die Verb. $C_{13}H_9NO$ hat F. 83—84°. Nur das hochschm. Synoxim lieferte glatte Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1657—58. 10/7. [24/6.] Tübingen. Univ.-Lab.) WAGNER.

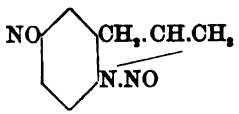
Eugen Bamberger und **E. A. Zumbro**, *Über Dihydromethylketol*. Ein Beitrag zur Kenntnis alicyclischer Homologie. Dihydroindol, I, ist ebenso wie Tetrahydrochinolin, II, als Benzolabkömmling mit alicyclischer Seitenkette zu betrachten u. beide Körper sind als homolog aufzufassen, trotzdem der eine ein fünf-, der andere ein sechsgliedriges Ringsystem neben dem Benzolring enthält. Dihydroindol ist nicht gut zugänglich, statt seiner wurde das homologe Dihydromethylketol, III, geprüft und die Voraussetzung in völlig befriedigender Weise bestätigt. Die schon beschriebene Verbindung giebt mit $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ in saurer Lsg. die die Hydrochinoline u. Alkylaniline kennzeichnenden grün-, bezw. rotbraunen Färbungen, mit Diazobenzolchlorid das Diazoamidodihydromethylketol, $C_{15}H_{15}N_3$, gelbe Prismen



wahrscheinlich monoklin) aus Lg., F. 51,5°, mit Diazosulfanilsäure die Hydromethylketol-p-azobenzolsulfosäure, $C_{15}H_{15}N_3SO_3$. Diese tritt in zwei Formen auf, als violetter schwerlöslicher Farbstoff vorwiegend aus freier Base u. konz. Lsg., als grüner, leichtlöslicher, bei geringem Überschufs von Mineralsäure und starker Verdünnung.

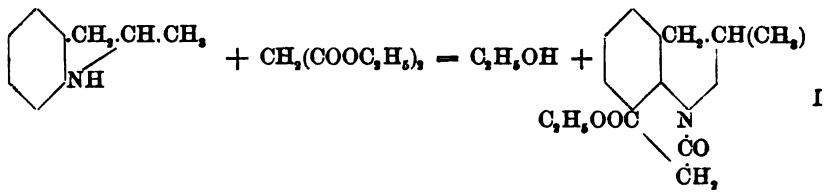
Beide Säuren werden durch salzs. Zinnchlorür in Sulfanilsäure und p-Amidodihydromethylketol, IV, zerlegt, Nadeln aus Bzl., F. 93,5°, das sich wie ein alicyclisch alkyliertes p-Phenylendiamin verhält, also in salzsaurer Lsg. mit $FeCl_3$ u. H_2S Methylenblaubildung, mit $K_2Cr_2O_7$ und Anilinchlorhydrat in essigsaurer Lsg. Indamin-, bezw. beim Kochen Saffraninbildung zeigt etc., also ganz wie p-Amidotetrahydrochinolin (**90**. I. 823). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1285—91. 12/6. [30/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Eugen Bamberger und **H. Sternitzki**, *Weiteres über Dihydromethylketol. p-Nitrosodihydromethylketol*, rhombisch 0,4673 : 1 : 1,5398, Prismen (HAUSHOFER); *Dinitrosodihydromethylketol*:

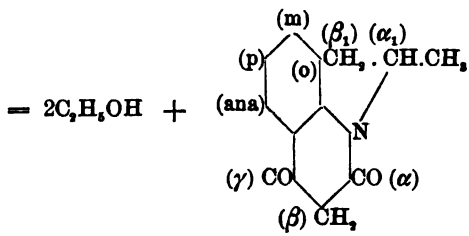


gelbgrüne Blättchen aus A., moosgrüne Nadeln aus Lg., F. 105—106°; *p-Nitronitrosodihydromethylketol*, $C_9H_9N_3O_3$, messinggelbe Blättchen aus h. A., F. 133,5°; *N-Methyldihydromethylketol*, $C_{10}H_{13}N$, $K_{22°}$., F. 222 bis 225°, das sich ganz wie N-Methyltetrahydrochinolin verhält; *N-Dimethyldihydromethylketoliumjodid*, Prismen aus h. W., F. 211°, Prismen, beide Basen sind giftig; N-Dimethyldihydromethylketoliumhydroxyd, Nadeln; *Mononitro-n-methyldihydromethylketol*, $C_{10}H_{12}N_2O_3$, dunkelrote Nadeln aus A., F. 48—49°.

Kondensation des Dihydromethylketols mit Malonsäureester. Sie erfolgt analog der beim Tetrahydrochinolin, wo sie zur Bildung der Juloline führt. Die hier entstehenden Prodd. leiten sich vom *„Lilolin"* ab.



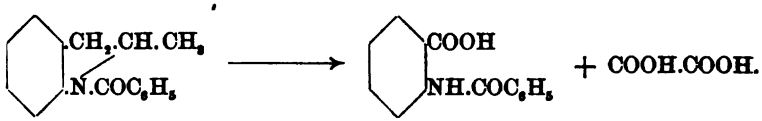
I



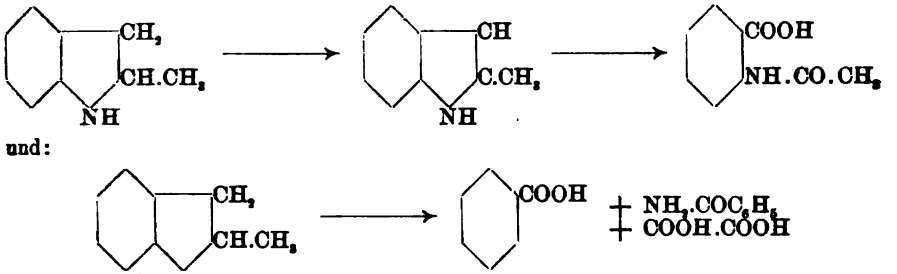
α'-Methyl-*α*-*γ*-diketolilolidin.

Dihydromethylketolyl-β-ketopropionsäureester (I), $C_{14}H_{17}NO_3$, F. 205°; α_1-Methyl-*α*-*γ*-diketolilolidin, $C_{22}H_{11}NO_3$, Blättchen aus h. Eg., F. 298°.

Oxydation des Dihydromethylketols. Das *Benzoyldihydromethylketol*, $C_{16}H_{15}NO$, wahrscheinlich rhombische Prismen aus verd. A., F. 91,5°, giebt mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. vorwiegend Benzoylanthranilsäure und Oxalsäure nach:



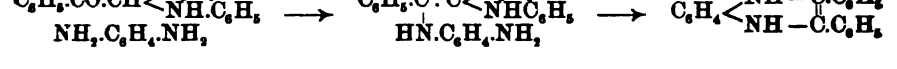
Daneben entsteht viel Benzoësäure und wenig Benzamid, Methylketol und Acetanthranilsäure, so daſs auch die Spaltung sich nach:



und:

sich vollziehen wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1291—1307. 12/6. [30/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

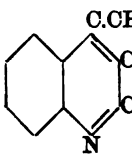
Aug. Bischler und **G. Fireman**, *Zur Kenntnis einiger α-β-Diphenylindole.* Phenacylbromid und Anilin etc. kondensieren sich bekanntlich zu Indol, so zwar, daſs zunächst Phenacylanilid entsteht u. dann noch ein Anilinrest unter Abspaltung eines Moleküles Anilin aufgenommen, worauf unter Ringschlieſsung der erste Anilinrest mit einem H-Atom des zweiten Anilinrestes austritt (**92**. II. 713). Analog verhält sich Desylbromid, $C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5$, das zunächst *Desylanilide* bildet, die beim Kochen mit Basen die den letzteren entsprechenden *Indole* liefern. Mit o-Diaminen verläuft die Rk. anders. Zunächst tritt wohl auch Wasserabspaltung ein, dann aber tritt der Anilidorest nicht mit einem H-Atom des Benzolkerns, sondern mit einem der Amidgruppe unter Ringschlieſsung aus, und es entsteht ein *Chinoxalinderivat:*



So wurde Diphenyltoluchinoxalin aus Desylanilid und m-p-Toluylendiamin erhalten. Beschrieben ist *Desylanilid*, $C_6H_5.CO.C(NHC_6H_5)H.C_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 96—97°, $C_{20}H_{17}NO.HCl$, wird durch W. zersetzt; Acetat, $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).N(C_6H_5).COCH_3$, Nadeln, F. 155°; *Desyl-p-toluid*, $C_{21}H_{19}NO$, gelbe Nadeln aus A., F. 145°, $C_{21}H_{19}NO.HCl$, wird durch W. zersetzt, Acetat, $C_{21}H_{17}NO.C_2H_4O$, Scheiben oder Tafeln aus A., F. 150°; *Desyl-β-naphtalid*, $C_{24}H_{19}NO$, gelbe Nadeln aus A., F. 131—132°, $C_{24}H_{19}NO.HCl$, Nadeln, werden beim Kochen mit W. zersetzt; *α-β-Diphenylindol*, $C_{20}H_{15}N$, aus Desyl-anilid oder -p-toluid mit Anilin, Nadeln aus A., F. 123—124°, Pikrat, $C_{20}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ziegelrot, F. 154° unter Zers.; *α-β-Diphenyl-p-toluindol*, $C_{20}H_{17}N$, aus Desyl-anilid oder -p-toluid mit p-Toluidin, Nadeln aus Lg. und A., F. 153°, Pikrat, $C_{20}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, schokoladenbraune Nadeln; *α-β-Diphenyl-o-toluindol*, $C_{21}H_{17}N$, aus Desylbromid oder Desylanilid mit o-Toluidin, Nadeln aus A., F. 128°; Pikrat, $C_{21}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, kaffeebraune Nädelchen aus Bzl., F. 173°; *n-Methyl-α-β-diphenylindol*, $C_{21}H_{17}N$, aus Desylbromid und Methylanilin, Nadeln aus A., F. 139°, Pikrat, $C_{21}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, braunrote Nadeln aus Bzl., F. 158°; *α-β-Diphenyl-β-naphtoindol*, $C_{24}H_{17}N$, aus Desyl-β-naphtalid und β-Naphtylamin, Nadeln, F. 153—158°, $C_{24}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, fleischrote Nadeln aus Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1336—49. 12/6. [27/5.] Zürich. MERZ's Univ.-Lab.) WAGNER.

Aug. Bischler und **Ed. Burkart**, *Zur Kenntnis der Phenmiazinderivate.* II. (Vgl. **92**. II. 973.) Um festzustellen, ob auch solche acidylierte o-Amidocarbonylverbb. $R.CO.NH.C_6H_4.COR_1$, bei denen R_1 gleich Wasserstoff ist, Phenmiazine liefern, hat Vf. aus Formyl- u. Acetyl-o-amidobenzoësäure das von WEDDIGE schon beschriebene Phen-α-oxymiazin u. β-Methyl-δ-oxychinazolin dargestellt. — Aus Acetyl-o-amidoacetophenon entsteht durch NH_3 das Phendimethylmiazin, $C_{10}H_{10}N_2 + 2H_2O$,

Nadeln aus w. W., F. 72°, K_{18}. 249°; Pikrat, $C_{10}H_{10}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 170° u. Zers. — Formyl-o-amidoacetophenon war nicht zu erhalten, statt seiner entsteht die Verb. $C_{17}H_{14}N_2O$, die als *Formylisoflavanilin* bezeichnet u. als *Formyl-o-amido-Py-2-phenyl-Py-4-methylchinolin* zu betrachten ist; sie entsteht aus 2 Mol. Formyl-o-amidoacetophenon durch Abspaltung von 1 Mol. W., gelbe Nadeln aus A., F. 107°. Salzsäure spaltet die Formylgruppe ab und bildet *Isoflavanilinchlorhydrat*, $C_{16}H_{14}N.HCl$, rosarotes Pulver. (Ber. Dtsch. chem Ges. **26**. 1349—54. 26/6. [27/5.].) WAGNER.



J. E. Marsh und **J. A. Gardner**, *Untersuchungen über die Terpene. III. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphen* (**91**. II. 755). Läfst man Phosphorpentachlorid auf Camphen, ohne zu erwärmen, einwirken, so erhält man ein Gemisch von Camphenchlorhydrat mit einem Chlorphosphonsäurederivat der Formel $C_{10}H_{15}PCl_4$. Dieses verwandelt sich bei Behandlung mit W. in ein sirupöses Gemisch von Säuren, aus welchem durch fraktionierte Extraktion mit Natriumcarbonatlsg. zwei isomere *Camphenphosphonsäuren* der Formel $C_{10}H_{15}PO_3H_2$ erhalten werden. Die *α-Camphenphosphonsäure* hat, aus A. krystallisiert, die Formel $2C_{10}H_{15}PO_3H_2 + H_2O$, ist unl. in Ä., ll. in Chlf. u. verliert bei 100° die Elemente von 2 Mol. W. Die wasserfreie Säure schm. bei 184°. Die Säure ist einbasisch; ihr Natriumsalz kryst. aus W. oder A. Das Bariumsalz bildet einen fast unl., krystallinischen Nd. Die *β-Camphenphosphonsäure* hat, aus verd. A. krystallisiert, die Zus. $C_{10}H_{15}.PO_3H_2$, verliert beim mehrstündigem Erwärmen auf 100° kein W., ist ll. in Ä., unl. in Chlf., hat F. 170° u. ist einbasisch. Die aus Camphen von $[\alpha]_D$ —60° hergestellte α-Säure hat $[\alpha]_D$ —119°, die β-Säure hat $[\alpha]_D$ —71°.

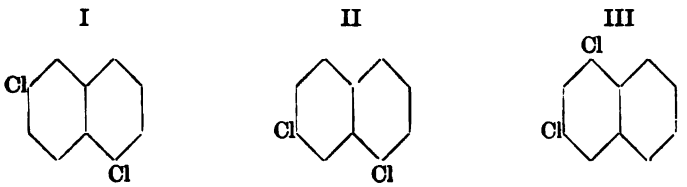
Erwärmt man das Gemisch von Phosphorpentachlorid und Champhen, so entsteht die (**91**. II. 538) beschriebene Verb. $C_{10}H_{14}PCl_3$. Diese giebt bei Behandlung mit Natriumcarbonat ein Natriumsalz, $C_{10}H_{14}ClPO_2NaH + 5H_2O$; das entsprechende Bariumsalz ist in W. l. und krystallisiert mit 3 Mol. W. Die Säure ist ein Öl und wird durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lsg. in *Chlorcamphenphosphonsäure*, $C_{10}H_{14}ClPO_3H_2$, verwandelt. Die Säure krystallisiert aus Bzl. und schm. bei 178° unter Zers. Erhitzt man ein Gemisch von Camphen mit einem gröfseren Überschufs von Phosphorpentachlorid und hydrolysiert, so erhält man dieselbe Chlorcamphensäure nebst einer isomeren. Die Natriumsalze beider Säuren gehen bei Behandlung mit Barium in Natriumphosphat und bromhaltige Camphenderivate über. Bei Oxydation mit Salpetersäure liefert Chlorcamphenphosphonsäure *Camphoylsäure*, beim Schmelzen eine kleine Menge einer krystallinischen, flüchtigen Substanz. (London Chem. Soc. [1/6.*]; Chem. News. **67**. 298. 23/6.) BODLÄNDER.

Hugo Erdmann, *VII. Über Epidichlornaphtalin (F. 48°), Katadichlornaphtalin (F. 62,5°) u. Metadichlornaphtalin (F. 61°).* Das Katadichlornaphtalin (II) (F. 62,5°; 2—8 Verb.) und das Epidichlornaphtalin (I) (F. 48°; 3—8 Verb.) wurden von ERDMANN und KIRCHHOFF (**88**. 1412) synthetisch erhalten, die synthetische Methode jedoch von ARMSTRONG und WYNNE bemängelt. Dieselbe geht von der Metachlorphenylisocrotonsäure, resp. Parachlorphenylisocrotonsäure aus und führt zunächst zu 3-Chlor-8-naphtol (F. 94°), resp. 2-Chlor-8-naphtol (F. 123°). Die diesen Chlornaphtolen entsprechenden Dichlornaphtaline entstehen aus je zwei Reihen von Derivaten mit verschiedenen Substituenten, wenn man die Substituenten durch Chlor ersetzt.

1. Das Epidichlornaphtalin (F. 48°) entsteht aus 1-Nitronaphtalin-6-sulfochlorid und aus 1-Naphtylamin-6-sulfosäure (s. Abh. IV), ferner aus 6-Naphtylamin-1-sulfosäure mittels der Diazoverb. u. PCl_5 in Phosphorchlorür gelöst.

2. Das Katadichlornaphtalin (F. 62,5°) wird in nicht guter Ausbeute aus 1-Nitronaphtalin-7-sulfochlorid gewonnen (CLEVE), und eignet sich auch die synthetische Methode nicht zur Darst. größerer Mengen derselben. Man erhält sie leichter aus der Diazoverb. der 2-Naphtylamin-8-sulfosäure (badische Säure) nach Vf. (**88**. 107) am besten unter Anwendung von PCl_3 (statt $POCl_3$) als Lösungsmittel (auf 80 g Diazoverb. 200 g PCl_3, 165 g PCl_5; 12 Std. sd., dann destilliert). Das rohe Chlorid (K. ca. 285—286°) wird durch fraktionierte Dest. gereinigt und verändert dann den F. 62,5° beim Umkrystallisieren etc. nicht mehr.

Mit absol. Salpetersäure in Eg. erhitzt, und das Prod. aus einer Mischung von Methylalkohol u. Glycerin umkrystallisiert, erhält man aus dem Katadichlornaphtalin das Nitrokatadichlornaphtalin (F. 138—139°, asbestartige, voluminöse Nadeln).



Epi-Verbindung Kata-Verbindung Meta-Verbindung.

3. Das Metadichlornaphtalin (III) (F. 61°, weiße Nädelchen aus verd. A.) wird aus dem synthetischen 2-4-Dichlor-8-naphtol durch Eliminierung des Hydroxyls (Behandeln der Diazoverb. mit h. A., resp. mit $SnCl_2$ und $CuCl_2$) gewonnen. Bequemer erhält man dasselbe aus dem α-Naphtylamin nach CLEVE (**87**. 492).

Bei der Nitrierung liefert das Metadichlornaphtalin kein einheitliches Mononitroderivat, dagegen eine Dinitroverb. (F. 240°).

Nach ARMSTRONG u. WYNNE giebt die Kata-Verb. eine einheitliche Sulfosäure, die Meta-Verb. bei der Sulfurierung dagegen zwei isomere Säuren. (LIEBIG's Ann. **275**. 255—61. 18/5. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Hugo Erdmann, *VIII. Synopsis der Naphtylaminmonosulfosäuren. A. α-Naphtylaminmonosulfosäuren.* Nachdem die sieben isomeren α-Naphtylaminsulfosäuren bekannt und wohl charakterisiert waren, erschien eine vergleichende Prüfung derselben als wünschenswert. Es ergiebt sich 1. zunächst hinsichtlich des Wassergehaltes aus folgender Tabelle:

Wassergehalt der α-Naphtylaminsulfosäuren.

Konstitution	1—2—	1—3—	1—4—	1—5—	1—6—	1—7—	1—8
Wassergehalt	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	$1H_2O$	$2H_2O$ oder wasserfrei	$1H_2O$	$1H_2O$

daß diese Säuren frei von Krystallwasser sind, wenn ein Amid im gleichen Benzolring steht; steht das Amid dagegen in der anderen Hälfte des Naphtalinkernes, so können dieselben, wie andere starke Sulfosäuren, W. binden. Die 1—8-Säure hält ihr Krystallwasser sogar bei 100° noch fest.

Hinsichtlich der Löslichkeit der Säuren in W. giebt folgende Übersicht ein annäherndes Bild:

Löslichkeit der α-Naphtylaminsulfosäuren in kaltem Wasser.

Konstitution	1—2—	1—4—	1—5—	1—6—	1—7—	1—8
Löslichkeit	1 : 225	1 : 4000	1 : 940	1 : 1000	1 : 220	1 : 4800
Beobachter	CLEVE	WITT	WITT	ERDMANN	SÜVERN und ERDMANN	ERDMANN

Die Werte sind nur annähernd, und zeigt die Orthosäure, welche in der Schwerlöslichkeit der Salze sich der Perisäure nähert, im freien Zustande eine ca. 20-mal gröfsere Löslichkeit, als die Perisäure. Die Katasäure scheint noch löslicher als die Orthosäure zu sein.

Die *Verbrennungswärmen* der isomeren Säuren zeigen so geringe Unterschiede (Werte der Verbrennungswärme: 1258,1; 1257,0; 1255,2; 1258,4; 1259,5; 1257,4), dafs STOHMANN dieselben für identisch bezeichnet.

Die *elektrischen Leitfähigkeiten* der Isomeren ergaben hohe Differenzen.

Elektrische Leitfähigkeit.

Konstitution . . .	1—2—	1—4—	1—5—	1—6—	1—7—	1—8
Leitfähigkeit . . .	2,23	0,255	0,0240	0,0196	0,0227	0,00102

Die Orthosäure leitet den Strom 2000-mal besser, als die Perisäure, und bietet demnach die elektrische Leitfähigkeit ein ausgezeichnetes Mittel zur Feststellung der Konstitution von Naphtylaminsulfosäurepräparaten.

B. *β-Naphtylaminmonosulfosäuren.* Nicht bekannt sind die beiden Orthosäuren und die Metasäure, bekannt sind dagegen die vier „heteronuclearen" Säuren, die alle bei der Sulfurierung von β-Naphtylamin entstehen. Bei niederer Temperatur entsteht hierbei im wesentlichen die 2—5-Säure; bei 100° ist das Hauptprod. die 2—8-Säure; bei noch höherer Temperatur (Backprozefs mit saurem β-Naphtylaminsulfat bei 180°) geht die Sulfogruppe in β-Stellung unter Bildung der 2—6-Säure, aber auch der 2—7-Säure. Es erfolgt hier nicht eine molekulare Umlagerung, sondern, wie bei dem α-Naphtylamin, Hydrolyse und Neusulfurierung (WEINBERG, **88**. 181).

Übersicht über die β-Naphtylaminsulfosäuren:

Konstitution	2—5—	2—6—	2—7—	2—8—
Sonstige Bezeichnung	DAHL's Säure	BRÖNNER's Säure	F-Säure	Badische Säure
Dichlornaphtalin	Epidichlornaphtalin F. 48°	Amphidichlornaphtalin F. 135—136°	Prosdichlornaphtalin F. 114°	Katadichlornaphtalin F. 62,5°

Die β-Naphtylaminsulfosäuren reduzieren sehr leicht Goldchlorid, wobei die 2-Naphtylamin-8-sulfosäure vor der Ausscheidung des Goldes selbst in höchst verd. Lsg. eine orangerote Ausscheidung giebt. Mit Eisenchlorid geben die β-Säuren keine charakteristische Rk. Die heteronuclearen β-Naphtylaminsulfosäuren sind wl. in W., ihre Diazoverbb. zwl. Von den Natriumsalzen ist das der 2—6-Verb. das schwerstlösliche, dann folgt 2—7—, 2—8— und endlich als sll. das 2—5-Natriumsalz. Die heteronuclearen β-Naphtylaminsulfosäuren scheinen, entsprechend den α-Säuren, Krystallwasser zu binden.

Verbindungen: 1. *2-Naphtylamin-5-sulfosäure* (DAHL & Co., Barmen, DRP. 29 084; 32 271; 32 276) giebt mit Diazonaphtionsäure ein säurebeständiges Orangerot. a. *Natriumsalz*, $C_{10}H_6NH_2.SO_3Na + 5H_2O$, Tafeln, resp. Blätter, sechseckig, aus sehr konz. wss. Lsg. — b. *Benzalverbindung*, $C_6H_5CH{=}N.C_{10}H_6.SO_3Na + 0{,}5\,H_2O$, weiſse Nadeln. — 2. *2-Naphtylamin-6-sulfosäure*, erhalten nach LANDSHOFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1931) aus der entsprechenden Naphtolsulfosäure mittels Ammoniak, giebt in W. wl. Natriumsalz. — 3. *2-Naphtylamin-8-sulfosäure* (Badische Säure), giebt ein in A. unl. Natriumsalz (wasserfrei, fast farbl. Tafeln); liefert mit Diazoverbb. keine Azofarbstoffe, sondern gelbe Diazoamidokörper. Die 2-Diazo-8-naphtalinsulfosäure krystallisiert in grünlich-gelben Nadeln; giebt mit α-Naphtol helles Rot (durch Säuren blau gefällt), mit β-Naphtol eine Orange, mit Perinaphtylaminsulfosäure ein blaustichiges Rot (durch Ammoniak orange, durch Salzsäure violett). — 4. *2-Naphtylamin-7-sulfosäure* (δ-Säure, F-Säure) (S. CASSELLA, DRP. 43 740 vom 21/9. 86. und **88**. 470). (LIEBIG's Ann. **275**. 262—82. 18/5. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Hugo Erdmann und **Eduard Schwechten**, *IX. Synthetische trisubstituierte Naphtalinderivate.* Die von Vfn. beschriebenen (**90**. II. 1002) isomeren Dichlorphenylisocrotonsäuren liefern beim Erhitzen Dichlornaphtole, zu deren Darst. man bequemer die Dichlorphenylparakonsäuren direkt destilliert. Letztere werden hierbei zunächst unter CO_2-Abspaltung in die entsprechende Isocrotonsäure übergeführt, die dann beim stärkeren Erhitzen unter Abgabe von W. das Naphtol liefert. Das Destillat, in Natronlauge gelöst, mit HCl annähernd neutralisiert u. mit CO_2 übersättigt, scheidet das betr. Dichlor-α-naphtol in Nädelchen ab. Mit Diazonaphthionsäure geben diese Dichlornaphtole in alkal. Lsg. schön bordeauxrote Färbung. Verbb.: 1. 2-4-Dichlor-8-naphtol, $C_{10}H_5Cl_2OH$ (F. 132°, hellgelbe Prismen aus CS_2, wl. in h. W.), aus o-p-Dichlorphenylparakonsäure, giebt das Acetylderivat, $C_{10}H_5Cl_2O.OC_2H_3$ (F. 110°, gelbl. Prismen). — 2. 1-4-Dichlor-8-naphtol, $C_{10}H_5Cl_2OH$ (F. 114—115°), aus p-Dichlorphenylparakonsäure in geringer Ausbeute, giebt eine bei 144—145° schm. Acetylverb. (gelbl. Prismen). — 3. Aus der 3-4-Dichlorphenyl-1-isocrotonsäure (F. 64°) lieſsen sich als Destillationsprodd. das 2-3-Dichlor-8-naphtol u. das 1-2-Dichlor-8-naphtol erwarten, u. wurden in der That zwei Dichlor-α-naphtole von den FF. 149—150° und 83—84° erhalten. a. Dichlor-α-naphtol (F. 149—150°, aus Chlf. krystallisiert) färbt mit 1-4-Diazonaphtalinsulfosäure in alkal. Lsg. hochrot, schwach blaustichig, beim Ansäuern weingelb, giebt ein bei 102—103° schm. Acetylderivat (weiſse Nadeln), wird zu Dichlorphtalsäure (F. 189—190°) oxydiert; b. Dichlor-α-naphtol (83—84°, mkr. Nadeln aus A.), aus den Mutterlaugen des Isomeren, giebt die Acetylverb. (F. 71—72°, weiſse Krystalle aus verd. A.). — 4. 2-4-Dichlor-8-naphtylamin (F. 116—117°, mkr. Nadeln aus Bzl.), erhalten aus 2-4-Dichlor-8-naphtol durch Erhitzen (150—200° und dann 300°; 2 u. 6 Std., eisernes Rohr) mit bei 0° gesättigter wss. Ammoniaklsg., giebt ein bei 204—205° schm. HCl-Salz. — 5. 1-4-Dichlor-8-naphtylamin (F. 68—69°, seideglzd. Blättchen), wird analog der vorigen Verb. aus 1-4-Dichlor-α-naphtol dargestellt. (LIEBIG's Ann. **275**. 283—91. 18/5. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Hugo Erdmann und **Fritz Henke**, *X. Einige Derivate des 3-Aceto-1-naphtols.* Das durch Destillation von β-Benzallävulinsäure gewonnene 3-Aceto-1-naphtol (F. 173 bis 174°) lieferte folgende Derivate: 1. *Benzalacetonaphtolnatrium*, $C_6H_5CH{=}CH.CO.C_{10}H_6.ONa + 5H_2O$ (dunkelgefärbte Prismen, leicht verwitternd), mittels Benzaldehyd in alk. Lsg., giebt mittels CO_2 das freie Benzalacetonaphtol, ein gelbes, amorphes Pulver. — 2. Als Bromierungsprodd. wurden erhalten: a. Monobromderiv., $C_{13}H_9BrO_2$ (F. 149°, Nadeln aus A., unl. in CS_2); b. Dibromacetonaphtol, $C_{12}H_8O_2Br_2$ (F. 124 bis 125°, Nadeln aus CS_2); c. Pentabromderiv., $C_{13}H_5Br_5O_2$ (gelb, flockig; unl. in Lg., sll. in CS_2, Chlf., Bzl., A.). — 3. Bromierungsprod. des Essigesters des Acetonaphtols,

$C_{14}H_7Br_2O_3$ (F. 110—111,5°, farbl. Prismen aus CS_2), bei der Analyse Kohlenstoff zu hoch gefunden. — 4. Dinitroacetonaphtol, $C_{12}H_8N_2O_6$ (F. 145—146° unter Zers., hellgelbe, glzd. Blättchen aus Eg.), mittels Eg. und konz. Salpetersäure, lieferte zu hohe Stickstoffbestimmungen. (LIEBIG's Ann. **275**. 291—96. 18/5. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Hugo Erdmann u. **Carl Süvern**, *XI. Verbindungen der substituierten Naphtalinsulfosäuren mit organischen Basen.* Die meist wl., beständigen, gut krystallisierenden, salzartigen Verbb. der Sulfosäuren des Naphtalins mit aromatischen Basen sind zur Isolierung der ll. Sulfosäuren sehr wertvoll, und bieten ein allgemein anwendbares Mittel zur Trennung dieser Sulfosäuren von anorganischen Salzen.

Man giebt zur Lsg. essigsaures Benzidin, Tolidin oder eine andere geeignete Base, zersetzt das z. B. gefällte Benzidinsalz mit z. B. Barytwasser, fällt das Filtrat genau mit Schwefelsäure und erhält so eine reine Lsg. der Sulfosäure. Häufig wird es sich empfehlen, wegen der grofsen Krystallisationsfähigkeit der Ammoniaksalze der Sulfosäuren das Salz der organischen Base mit NH_3 zu zersetzen, u. das Filtrat zur Krystallisation einzudampfen.

Die Fällungen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Wässerige Lsg. des Natronsalzes von:	Mit essigsauren Lösungen von:		
	Anilin	Benzidin	o-Tolidin
1. *α-Naphtalinsulfosäure*	Keine Fällung.	Fällung von Nadeln schon in der Kälte.	Fällung nach längerem Stehen; Nadeln aus h. W.
2. *β-Naphtalinsulfosäure*	Krystallin. Fällung in der Kälte; Nadeln aus sd. W.	Fällung; wl. in sd. W. Nadeln beim Erkalten.	Sofort Fällung von Nadeln.
3. *2-7-Naphtalindisulfosäure (α)*	Keine Fällung.	Fällung, glänzende Blättchen, schon in der Wärme.	Keine Fällung.
4. *2-6-Naphtalindisulfosäure (β)*	Warzenförmige Krystalle in der Kälte.	Federartige Krystalle beim Erkalten, wl. in sd. W.	Warzenförmige Krystalle in der Kälte.
5. *α-Naphtylamin-δ-disulfosäure* (SCHÖLLKOPF's Säure)	Keine Fällung.	Sofort swl. Krystalldrusen.	Nadeln nach längerem Stehen.
6. *β-Naphtylamindisulfosäure* (G-Säure; Kennziffer *γ*)	Keine Fällung.	Keine Fällung.	Weifse Nadeln, wl. in sd. W.
7. *β-Naphtylamindisulfosäure R α*	Blätterige Krystalle nach langem Stehen.	Krystallinischer Nd. fast unl. in sd. W.	Allmähliche Fällung von glänzenden Blättchen.
8. *2-Naphtol-8-monosulfosäure* (BAYER)	Keine Fällung.	Fällung krystallin, aus h. W. durchsichtige Blätter.	Keine Fällung.
9. *2-Naphtol-6-sulfosäure* (SCHÄFFER)	Keine Fällung.	Krystallin. Fällung; unl. in h. W.	Fällung; ll. in h. W., dicke Tafeln.

Wss. Lsg. des Natronsalzes von:	Mit essigsauren Lsgg. von:		
	Anilin	Benzidin	o-Tolidin
10. *1-Naphtol-6-sulfosäure* (*μ*-Säure)	Keine Fällung.	Langsam undeutlich krystallinische Fällung.	Unbedeutend Fällung, undeutlich krystallinisch.
11. *β-Naphtoldisulfosäure G* (mittels Kalisalz)	Durchsichtige Tafeln nach längerem Stehen.	Langsame Fällung kompakter Blätter.	Nadeln nach langem Stehen.
12. *β-Naphtoldisulfosäure R* (Kalisalz)	Langsame Fällung von Nadelbüscheln.	Fällung; wl. in sd. W.; moosartige Gebilde.	Fällung; wl. in sd. W., seidenglänzende Nadeln.
13. *1-8-Nitronaphtalinsulfosäure* (wss. Zinksalzlsg.)	Hellbraune, wasserfreie Blätter, Z. 225°, swl. in W.; aus der freien Säure.	Fällung eines weifsen Pulvers; glänzende Blättchen aus der h. Lsg. beim Erkalten.	rasch erstarrendes Öl, wl. in h. Essigsäure. (NB. Mit p-Toluidin: braune Prismen.)
14. *1-7-Nitronaphtalinsulfosäure* (mittels Ammoniumsalzes)	Hellbraune Nadeln, unl. in Chlf.; ll. in h. A.; aus der freien Säure.	Amorphe Fällung, zll. in h. W., erstarrt gallertartig.	In konz. Lsgg. ölige Abscheidung; bald Nadeln, ll. in sd. W.

15. *1-Nitronaphtalin-5-sulfosäure*, giebt, mit Anilin neutralisiert, das Salz $C_{10}H_6NO_2SO_3H.C_6H_5.NH_2$ (Z. 265°; Schwärzung bei 250°, farbl. Blätter aus W., Perlmutterglanz). — 16. *1-Nitronaphtalin-6-sulfosäure*, resp. die kalt gesättigte Lsg. des Ammoniumsalzes, giebt mit essigsauren Lsgg. von: a. *p-Phenylendiamin:* swl. graues Salz; Blättchen aus sd. W. — b. *p-Toluidin:* Fällung seideglänzender, hellgelber Blättchen. — c. *Phenylhydrazin:* farbl. Prismen, langsam abgeschieden, ll. in der Wärme. — d. *β-Naphtylamin:* amorpher Nd.; gelbe Rhomboeder aus h. Lsg. — e. *Benzidin:* weifse Fällung, wl.; Blätter beim Erkalten. — f. *Anilin* (salzsaures): weifse, silberglänzende Blätter aus h. W.; Z. 260°. — g. *o-Tolidin*, je nach dem Überschufs der Ingredienzien: *α.* normales Salz, $C_{14}H_{16}N_2.2C_{10}H_7NO_3SO_3$ (glänzende, hellgelbe Blättchen aus sd. W.). — *β.* Basisches Salz, $C_{14}H_{16}N_2.C_{10}H_7NO_3SO_3$ (goldglzd., rhombische Blätter aus sd. W.; fast unl. in absol. A.). (LIEBIG's Ann. **275**. 297 bis 305. 18/5. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Hugo Erdmann und **Carl Süvern**, *XII. Über Perinitronaphtalinsulfinsäure.* Wird Perinitronaphtalinsulfochlorid (5 g) mit Kaliumsulfitlsg. (30%ig; 20 ccm) übergossen, 4 g Kaliumdicarbonat zugesetzt und erwärmt (50°), so erfolgt eine der von LIMPRICHT (**92**. I. 315; **93**. I. 300) studierten Rk. (Chloride aromatischer Nitrosulfosäuren mit Natriumsulfit) analoge Rk., indem sich eine Säure bildet, welche die LIEBERMANN'sche Rk. liefert, aber keine Nitrosoverb., sondern eine Nitrosulfinsäure ist. Das 1-8-nitrosulfinsaure Kalium, $C_{10}H_5NO_2SO_2K + 2H_2O$ (goldglzd. Blättchen aus W.), läfst sich aus dem Reaktionsprod. durch Eindampfen und Extrahieren mit 95%ig. A. unter bedeutenden Verlusten gewinnen. Besser stellt man wl. Verbb. mit organischen Basen her.

Essigsaures p-Toluidin scheidet aus der warmen Lsg. des Reaktionsprod. das 1-8-nitrosulfinsaure p-Toluidin, $C_{10}H_6NO_2SO_2H.C_6H_4.CH_3.NH_2$ (hellgelbe Nadeln aus W.), aus. Weitere Derivate: 1. *Anilinverb.*, rötliche Nadeln. — 2. *Benzidinsalz*, amorph. — 3. *o-Tolidinverb.*, amorphe, hellbraune Flocken, gelbe Nadeln. — 4. *Bariumsalz*, $(C_{10}H_6NO_2.SO_2)_2Ba + 6H_2O$ (glzd. Blättchen, sll. in W.), aus der p-Toluidinverb. durch Eintragen in eine sd. wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$, Einleiten von CO_2 in der Hitze

(Ausfällen des $Ba(OH)_2$-Überschusses), Entfernen des p-Toluidins mit Ä., Eindampfen. — 5. *Silbersalz*, Nadeln, zersetzlich am Licht u. beim Kochen mit W. — Die Salze der 1-8-Nitrosulfinsäure liefern mit 60%iger Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert unter SO_2-Entw. α-Nitronaphtalin (F. 57°, Nadeln).

Ein Körnchen von 1-8-nitrosulfinsaurem Salz in W. gelöst, etwas Zinkstaub und zwei Tropfen Kaliumsulfitlsg. (30%ig) zugesetzt und gekocht, giebt filtriert eine schwachgelbe, klare Lsg. Diese wird mit verd. Salzsäure in der Kälte wasserhell, färbt sich beim Erwärmen dunkel, grün und schliefslich prachtvoll blau. Beim Erkalten setzen sich blaue Flocken ab. Diese Rk. ist für 1-8-nitrosulfinsaure Salze charakteristisch und zeigt sich nur noch bei dem Chlorid der 1-8-Nitrosäure, welches leicht in die Nitrosulfinsäure übergeht. (LIEBIG's Ann. **275**. 305—9. 18/5. Halle a. S. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Henry E. Armstrong und **W. P. Wynne**, *o-p- und peri-Disulfoderivate des Naphtalins.* Es war von den Vff. (**90**. II. 750) hervorgehoben worden, dafs durch direkte Sulfonierung von Naphtalin oder Chlor-, Amido- oder Hydroxynaphtalinen keine Prodd. erhalten werden, in denen die Sulfogruppen benachbarte p- oder peri-Stellung einnehmen. Durch die weitere Unters. wurde keine Ausnahme von dieser Regel aufgefunden. Bemerkenswert ist, dafs von den bekannten Disulfosäuren nur zwei die Sulfogruppen in den Stellungen 1 : 2′ enthalten (vgl. **90**. II. 750), während die Stellungen 1 : 4′, 2 : 4′, 2 : 2′ und 2 : 3′ begünstigt sind. Während ferner die Zahl der durch direkte Sulfonierung von Naphtalin oder durch Eliminierung von NH_2 aus Naphtylamindisulfosäuren darstellbaren Naphtalindisulfosäuren 6 beträgt, können nur 2 Naphtalintrisulfosäuren, die 1 : 3 : 2′- und die 1 : 3 : 3′-Säure, durch Sulfonierung von Naphtalin erhalten werden, u. die durch Sulfonierung von Naphtalin und Naphtylaminen erhaltenen Trisulfosäuren haben ihre Sulfogruppen in einer von diesen beiden Stellungen.

Um die noch fehlenden Naphtalindisulfosäuren darzustellen, verfuhren die Vff. nach dem in der Patentanmeldung von FRIEDRICH BAYER & Co. (DRP. 6099) angegebenen Verf. Dieses besteht im Ersatz der Amidogruppe in einem α-Naphtylaminderivat durch SH nach dem Verf. von LEUCKART (**90**. I. 758) und Oxydation des Thioderivates durch alkal. Permanganat.

Nach diesem Verf. wurden drei neue Disulfosäuren, sieben Trisulfosäuren und zwei Tetrasulfosäuren des Naphtalins dargestellt. Beschrieben werden zunächst drei neue Disulfosäuren und eine Trisulfosäure. Die *1 : 1′ Naphtalindisulfosäure* wurde aus 1 : 1′-α-Naphtylaminsulfosäure gewonnen. Das *Kaliumsalz der entsprechenden Naphtalinsulfidsulfosäure*, $(C_{10}H_6S.SO_3K)_2 + H_2O$, bildet kleine, hellgelbe, in k. W. wl. Tafeln. Das Kaliumsalz der Disulfosäure, $C_{10}H_6(SO_3K)_2 + H_2O$, bildet gut ausgebildete, wl., vierseitige Tafeln. Das Anhydrid der Säure bildet kleine, wahrscheinlich monokline, bei 227° schm. Tafeln. Von der *1 : 2-Naphtalindisulfosäure* krystallisiert das Sulfidsulfonat mit 4, das Kaliumsalz mit $^3/_2$ Mol. W., u. das Anhydrid hat F. 198°. Das der *1 : 4-Naphtalindisulfosäure* entsprechende Kaliumsulfidsulfonat hat 2 Mol. W., ihr Kaliumsalz hat $1^1/_2$ Mol. W., ihr Chlorid, $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$, hat F. 160°. Von der *2 : 2′ : 3′-Naphtalintrisulfosäure* hat das Kaliumsulfidsulfonat 5, das Kaliumsalz 3 Mol. W. und das Chlorid $C_{10}H_5(SO_2Cl)_3$ schm. bei 200°.

Die angegebene Methode, NH_2 durch SO_3H zu ersetzen, wurde auf die Chlor-β-naphtylaminsulfosäuren ausgedehnt, besonders auf die 1 : 2 : 2′-Säure mit der Absicht des entstehenden Prod. mit der *α-Chlornaphtalin-2 : 2′-disulfosäure* zu vergleichen (vgl. CLEVE, **92**. II. 718); es scheint, dafs beide Säuren verschieden sind. — Es sind jetzt neun von den zehn möglichen Disulfosäuren bekannt, und die Vff. werden in Kürze eine abschliefsende Zusammenstellung ihrer Unterss. in der Naphtalinreihe geben. (London Chem. Soc. [1/6.*]; Chem. News **67**. 298—99. 23/6.) BODL.

Francis R. Japp und **Felix Klingemann**, *Reduktion von α-Diketonen.* Über einen Auszug aus dieser Unters. ist schon (**90.** I. 715) berichtet worden. Nachzutragen ist noch, dafs β-Naphtachinon bei Reduktion mit Jodwasserstoff *β-Naphtachinol* und *β-Naphtol* bildet. (J. Chem. Soc. London **63.** 770—74. Juni.) BODLÄNDER.

Frédéric Reverdin und **Ch. de la Harpe**, *Zur Kenntnis der Amidonaphtolsulfosäuren.* Früher (**92.** I. 817) haben Vff. aus ihren Verss. geschlossen, dafs Derivate des α-Naphtols nur violettschwarze Farbstoffe erzeugen, wenn sie eine Amidogruppe in o-Stellung zum Hydroxyl enthalten. Steht Amid in p-Stellung zum Hydroxyl, so entstehen braune, meist schlecht auf Wolle ziehende Farbstoffe. Beschrieben werden neu: 1. *Amidonaphtolsulfosäure*, aus α-Amidonaphtol (1,2), von der Vff. nicht ermittelt haben, ob sie identisch mit 1,2,4 oder ob sie 1,2,5 ist; 2. *Amidonaphtolsulfosäure* 1,4,3, aus α-Naphtolsulfosäure, die wenig braunen Farbstoff liefert; 3. *Amidonaphtoldisulfosäure* 1,2,4,6, aus α-Naphtylamindisulfosäure 1,4,6, durch Diazobenzolchlorid etc., liefert violettschwarzen Farbstoff; 4. *Amidonaphtoldisulfosäure* 1,2,4,7, aus α-Naphtylamindisulfosäure, 1,4,7, liefert wenig braunroten Farbstoff; 5. *Amidonaphtoldisulfosäure* 1,2,4,8, aus dem Azofarbstoff der α-Naphtoldisulfosäure S-1,4,8, mit grünlichschwarzen Farbstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1279—85. 12/6. [25/5.] Genf.) WAGNER.

Hugo Eckenroth und **M. Wolf**, *Über Phenyl-α- und β-naphtylester der Salicylsäure.* I. Man erhält durch Br *m-m-Dibromsalicylsäurephenylester*, $C_{13}H_8Br_2O_3$, Nadeln aus A., F. 128°; *m-m-Dibromsalicylsäure-α-naphtylester*, $C_{17}Br_2H_{10}O_3$, Nadeln aus A., F. 155°; *m-m-Dibromsalicylsäure-β-naphtylester*, $C_{17}Br_2H_{10}O_3$, Nadeln aus Eg., F. 191°. — II. HNO_3 bildet *as-m-Nitrosalicylsäure-α-naphtylester*, $C_{17}H_{11}NO_5$; *Dinitrosalicylsäure-α-naphtylester*, $C_{17}H_{10}N_2O_7$, gelbe Blättchen aus Eg., F. 192°; *as-m-Nitrosalicylsäure-β-naphtylester*, $C_{17}H_{11}NO_5$, Blättchen aus A., F. 201°; *Dinitrosalicylsäure-β-naphtylester*, $C_{17}H_{10}N_2O_7$, gelbes Pulver, F. 254°. — III. *Phenylcyanat* erzeugt die *Phenylcarbaminsäureester*, $C_{20}H_{15}NO_4$, F. 242°; $C_{24}H_{17}NO_4$, Nadeln, F. 244° und $C_{34}H_{17}NO_4$, gelbe Blättchen aus Eg., F. 268°. — IV. Dieselben Phenylcarbaminsäureester entstanden beim Erhitzen der Phenolester mit *Carbanilid*. — V. *Acetanhydrid* bildet beim Kochen die Acetylverbb. $C_{15}H_{12}O_4$, Nadeln aus A., F. 98°; $C_{10}H_{14}O_4$, Nadeln, F. 91°, und $C_{19}H_{14}O_4$, Nadeln, F. 136°. — VI. *Alkoholischer Ammoniak.* Neben den Phenolen entstand *Salicylamid*. — VII. Durch Nitrieren von Dibromsalicyl-β-naphtylester in Eisessiglsg. entsteht *Dinitrodibromsalicylsäure-β-naphtylester*, rötlichgelbe Nädelchen, F. 248—262°, daraus *Dinitrodibromsalicylsäure*, $C_7H_2N_2O_7Br_2$, gelbe Nadeln, F. 162°. — VIII. *Dinitrodibromsalicylsäure-β-naphtylester* bildet mit Anilin *Dinitrobromsalicylsäure-β-naphtylesterphenylamin*, $C_6(NHC_6H_5)Br(NO_2)_2(OH)COOC_{10}H_7$, braune Nadeln aus A. oder Eg., F. 222°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1463—70. 26/6. [10/6.] Ludwigshafen a. Rh.) WAGNER.

J. F. Eykman, *Zur Tropinformel.* Gegen LADENBURG's (**93.** II. 51) und für MERLING's Tropinformel bringt Vf. einen auf refraktometrische Bestimmungen gegründeten Beweis. Für Tropin findet man 64,62 bei 76°, während man 67,05 erwarten mufs. Diesen Wert zeigt nämlich die isomere LIPP'sche Base des n-Methyltetrahydro-α-oxäthylpyridin, die sich vom Tropin nur durch den Ort der Doppelbindung unterscheidet. Der Unterschied zwischen der berechneten und beobachteten Refraktion entspricht dem Wert einer Doppelbindung, die man hiernach im Tropin nicht annehmen kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1400—2. 26/6. [3/6.] Amsterdam.) WAGNER.

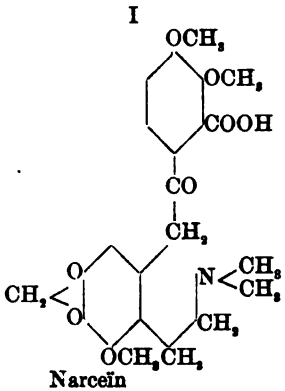
Arthur R. Cushny, *Über die Alkaloide des Gelsemium sempervirens.* Mit Rücksicht auf die Arbeit von SPIEGEL (S. 56) berichtet Vf. über seine vorjährige Arbeit (**93.** I. 269), die SPIEGEL nicht berücksichtigt hat. Bemerkenswert ist, dafs die Analysen

beider Forscher sich unterscheiden. Vf. führt für seine an, daſs die physiologische Wirkung der Verbb. der der Pflanze entspricht, Zersetzungsprodd. liegen also wohl nicht vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1725—27. 10/7. [30/6.] Straſsburg. Pharmakol. Inst.) WAGNER.

J. A. Battandier, *Vorkommen von Fumarin in einer Papaveracee.* Der Vf. hat aus Glaucium corniculatum var. phoeniceum, welches mit Papaver Rhoeas groſse Ähnlichkeit besitzt, *Fumarin* dargestellt. Dasselbe wurde durch die Rk. gegen H_2SO_4 und gegen Oxydationsmittel, sowie durch sein Platindoppelsalz charakterisiert. Glaucium luteum giebt bei gleicher Behandlung *Glaucin*. (L'union pharmaceutique **33**. 309; Repert. Pharm. **4**. 43. 10/6.) BODLÄNDER.

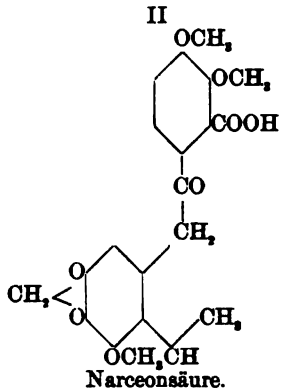
M. Freund u. **G. B. Frankforter**, *Über das Narceïn.* Das *Narceïn* hat nicht die Zus. $C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$, sondern $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$, und ist mit dem von W. ROSER aus dem Jodmethylat des Narkotins dargestellten *Pseudonarceïn* identisch. Seine Konstitutionsformel I entspricht allen Eigenschaften und Rkk. des Körpers.

I



Narceïn

II



Narceonsäure.

Die Abwesenheit eines asymmetrischen C-Atoms erklärt die Inaktivität. Die Bildung von Hemipinsäure und das Auftreten von Di- und Trimethylamin bei der Oxydation mit Chromsäure, die gleichzeitig sauren und basischen Eigenschaften des Narceïns und die Bildung von Estern aus demselben steht mit der Formel im Einklang. Die Ggw. der CO-Gruppe wurde durch die Bildung eines *Hydrazons* nachgewiesen. Nach CLAUS und RITZEFELD soll Narceïn mit Jodmethyl ziemlich leicht eine Verb. geben, die beim Behandeln mit Alkali in Alkylnarceïn übergeht. Die Vff. erhielten eine amorphe Verbindung mit Jodmethyl, die sich beim Kochen mit Alkali nach der Gleichung zersetzt:

$$C_{23}H_{27}NO_8 + CH_3J + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_3 + C_{20}H_{20}O_8.$$

Der Körper $C_{20}H_{20}O_8$ ist eine krystallisierte, bei 208—209° schm., als *Narceonsäure* bezeichnete Säure der Konstitution II. (Berl. Pharmac. Ges. [1/6.*]; Pharm. Ztg. **38**. 356. 7/6.) BODLÄNDER.

A. Soldaini, *Über die Alkaloide der Samen von Lupinus albus.* Die beiden nach der (**92**. I. 442) angegebenen Methode gewonnenen Alkaloide haben die gleiche, der Formel $C_{15}H_{24}N_2O$ entsprechende Molekulargröſse und unterscheiden sich durch die physikalischen Eigenschaften und F. der Salze. Das *flüssige Alkaloid* giebt im Vakuum über H_2SO_4 äuſserst zerflieſsliche Krystalle und ist wahrscheinlich mit *Lupanin* identisch (vgl. HAGEN, **86**. 149 u. SIEBERT, **92**. I. 88). Sein Chlorhydrat hat F. 131—132°, das Golddoppelsalz F. 198—199°, während die entsprechenden Verbb. des bei 99° schm. krystallisierten Alkaloids F. 105—106° und 182—183° besitzen.

Das Chlorhydrat des zerfließlichen Alkaloids ist rechtsdrehend, es läßt sich aus ihm das zerfließliche Alkaloid regenerieren, dessen Chlorhydrat wieder rechtsdrehend ist. Das Chlorhydrat des festen Alkaloids ist inaktiv, und das aus ihm abgeschiedene feste Alkaloid giebt wieder das inaktive Chlorhydrat. Die Salze des festen Alkaloids sind meist leichter l., schwieriger krystallisierbar und leichter schmelzbar, als die des zerfließlichen Alkaloids. Es werden die Salze beider Alkaloide mit HCl, HJ, $PtCl_6H_2$, $AuCl_4H$, HCNS, das saure Sulfat, das Jodmethylat und eine bei 123—124° schm. Bromverb. $C_{15}H_{24}N_2O.Br_2$ des festen Alkaloids, sowie eine bei 134° schm., wahrscheinlich ebenso zusammengesetzte Bromverb. des flüssigen Alkaloids beschrieben. Mit Schwefelammonium giebt das feste Alkaloid eine Farbenreaktion, die der des *Sparteïns* ähnlich ist, und es erscheint dem Vf. möglich, daſs die Alkaloide zu dem Sparteïn u. Oxysparteïn in Beziehung stehen (vgl. AHRENS, **91**. I. 926). Physiologisch haben beide Alkaloide ähnliche Eigenschaften, doch ist das Chlorhydrat der krystallisierten Base wirksamer. Es tritt beim Frosch Verringerung der Zahl der Herzschläge u. Aufhebung der Beweglichkeit ein. (Arch. der Pharm. **231**. 321—45. 29/5.) BODL.

G. Heut, *Coniin und Nikotin.* Zur Bestimmung beider Basen nebeneinander dient das Verhalten gegen Phenolphtaleïn, welches, durch freies Coniin gerötet, durch Nikotin nicht beeinfluſst wird. In Ggw. von Chlf. ist der Unterschied noch schärfer, weil Chlf. dem Nikotin den roten Farbstoff entzieht, dem Coniin nicht. Man l. deshalb die Basen in W. und A., fügt zu 5 ccm 5 Tropfen Chlf. und einen Tropfen Phenolphtaleïnlsg., schüttelt und titriert unter Umschütteln mit $^1/_{10}$Normalschwefelsäure, bis sich die Fl. entfärbt. Darauf titriert man das Nikotin mit Benutzung von Lackmustinktur als Indikator. Die Lsgg. dürfen nicht stark mit W. verd. sein. (Arch. der Pharm. **231**. 376—78. 29/5.) BODLÄNDER.

A. Pinner, *Über Nikotin. I. Mitteilung.* Zur Darstellung des Nikotins wurde „Tabakextrakt", der durch Ausziehen sehr nikotinreicher Rohtabake mit k. W. und Abdampfen der Lsg. technisch für die Kautabakfabrikation bereitet wird, stark alkalisch gemacht und mit Ä. ausgezogen. Aus der äther. Lsg. wird das Nikotin mit H_2SO_4, aus der sauren Lsg. nach Zusatz von viel Natronlauge mit frischem Ä. ausgeschüttelt und durch Entfernung des Ä. und Destillation gereinigt. Die nikotinfreie äth. Lsg. enthält eine neutrale terpentinähnliche Substanz, die den eigentlichen Tabaksgeruch besitzt.

Die Angabe von WITT, daſs sich Nikotin mit Benzoylchlorid leicht vereinigt, ließ den Glauben aufkommen, daſs das Nikotin eine Imidbase ist. Wie aber (**91**. I. 1077) gezeigt wurde, entsteht unter den von WITT angegebenen Bedingungen nur basisch salzsaures Nikotin. Über ein auf anderem Wege aus Benzoylchlorid u. Nikotin entstehendes Prod. (vgl. **91**. I. 1077). Über die Oxydation des Nikotins durch Wasserstoffsuperoxyd und die Spaltung des Oxydationsprod. durch Säuren und Basen, ist von dem Vf. u. WOLFFENSTEIN (**91**. I. 363 u. **92**. I. 819) berichtet worden. Das Nikotin zeigt alle Eigenschaften einer *Nitrilbase.* Es verbindet sich mit Alkyljodiden zu Salzen, welche sich wie völlig substituierte Ammoniumsalze verhalten. Daſs es sich nicht mit Benzolsulfochlorid und Essigsäureanhydrid verbindet, und daſs es keine Nitrosoverb. liefert, beweist ferner, daſs es keine Imidbase ist.

Bei der Einw. von *Brom* in essigsaurer Lsg. auf eine Lsg. von Nikotin in Essigsäure entsteht zunächst ein öliges Additionsprodukt, aus welchem bei der Titrierung mit SO_2 sämtliches Brom als solches abgespalten wird. Bald aber erfolgt die eigentliche Rk. unter Auftreten von Bromwasserstoff unter Bildung eines wenig l. roten krystallisierenden *Perbromids*, $C_{10}H_{10}N_2Br_2O.HBr.Br_2$, und eines farblosen, wl. Bromhydrats, $C_{10}H_8N_2Br_2O_2.HBr$. Das Perbromid leitet sich von einer bromfreien Base, $C_{10}H_{12}N_2O$, ab, die der Vf. als *Cotinin* bezeichnet, das Bromhydrat von der bromfreien Base $C_{10}H_{10}N_2O_2$, die der Vf. *Ticonin* nennt. (Beide Namen sind durch Silben-

verstellung aus Nikotin gebildet). Das Perbromid krystallisiert nach FOCK monoklin, hemimorph; a : b : c = 1,1306 : 1 : 1,0197, β = 70° 5′. Die Zus. des Perbromids wurde aufser durch die Analyse auch indirekt durch die Bestimmung des verbrauchten Broms ermittelt. Das freie *Dibromcotinin*, $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$, hat F. 125° und ist eine einsäurige Base. Da es bei der Oxydation Nikotinsäure liefert, so mufs der eine Teil des Nikotinmoleküls, C_5H_4N, unverändert geblieben sein u. der andere Teil, $C_5H_{10}N$, unter Umwandlung in $C_5H_8Br_2NO$ seine Basicität verloren haben. Es wurden von Dibromcotinin das salzsaure und pikrinsaure Salz, das Platindoppelsalz und das bei 175° schm. Jodmethylat dargestellt. Der Sauerstoff im Dibromcotinin ist kein Ketonsauerstoff, da der Körper weder ein Oxim noch ein Hydrazon bildet. Phenylhydrazin giebt nur die Verb. $C_{10}H_{10}(C_6H_5N_2H_3)_2N_2O.HBr$.

Durch Reduktion des Perbromids mit Zink wurde das Brom eliminiert und das *Cotinin* dargestellt. Dasselbe ist ein farbloses Öl vom K_{760}. 330° und K_{150}. 250°, welches strahlig krystallinisch erstarrt u. F. 50° besitzt. Dasselbe ist eine einsäurige Base. Bei der Erhitzung von Dibromcotinin mit Alkalien oder alkalischen Erden werden *Methylamin* u. *Oxalsäure* abgespalten. Aufserdem entsteht noch ein dritter, nicht isolierbarer Körper. Cotinin ist gegen Basen u. Säuren sehr beständig. Durch Säuren wird Dibromcotonin in Methylamin und eine Base, C_7H_7NO, gespalten. Dieselbe ist entweder *β-Methylpyridylketon*, $C_5H_4N.CO.CH_3$, oder das Aldehyd, $C_5H_4N.CH_2.CHO$. Wahrscheinlich entsteht bei der Spaltung zunächst Glyoxylsäure:

$$C_{10}H_{10}Br_2N_2O + 3H_2O = 2HBr + CH_3NH_2 + C_7H_7NO + C_2H_2O_3.$$

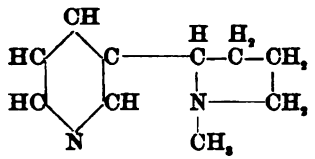
Wenn man nach der Einw. von Säure auf Dibromcotinin nicht sofort alkalisch macht, so entsteht neben Methylamin eine Verb., $C_9H_9NO_3$, die der Vf. als *Apocotinin* bezeichnet, und *Monobromcotinin*, $C_{10}H_{11}BrN_2O$. Beide Verbb. müssen ihre Entstehung einem bei der Rk. verlaufenden Reduktionsprozefs verdanken. Das Apocotinin bildet gelbe, bei 160° schm. Blättchen und liefert mit Basen und mit Säuren Salze. Das Kupfersalz hat die Zus. $(C_9H_9NO_3)_2Cu + H_2O$. Das Monobromcotinin bildet farblose Nadeln vom F. 120° und ist in W. zl., während Cotinin sehr ll., Dibromcotiniin wl. ist.

Das neben dem roten Perbromid in kleiner Menge gebildete Bromhydrat des Dibromticonins entsteht in fast reinem Zustande und in grofser Menge, wenn man bromwasserstoffsaures Nikotin mit Brom und W. in geschlossenem Gefäfs erhitzt. Das *bromwasserstoffsaure Dibromticonin* krystallisiert nach FOCK monoklin a : b : c = 1,0139 : 1 : 0,6500, β = 59° 35′. Es bildet farblose, im k. W. wl., in h. W. zl. Krystalle, die sich beim Erhitzen ohne zu schm. zersetzen. Das freie Dibromticonin, $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$, bildet kleine körnige Krystalle vom F. 196°, die mit Säuren Salze bilden, in denen die Base einsäurig ist. Bei der Oxydation des Dibromticonins mit Permanganat entstand Nikotinsäure, woraus folgt, dafs der Pyridinring im Dibromticonin unverändert ist, und dafs alle Substituenten sich in dem Teile $C_5H_{10}N$ des Nikotinmoleküls befinden. Bei der Reduktion des Dibromticonins durch Zink in alkalischer Lsg. entsteht in der Kälte *Monobromticonin*, $C_{10}H_9BrN_2O_2$, in der Wärme aber unter Abspaltung von Methylamin eine einbasische Säure, $C_9H_{11}NO_4$, die wahrscheinlich als *Pyridyl-β-γ-dioxybuttersäure*, $C_5H_4N.CHOH.CHOH.CH_2.CO_2H$, zu bezeichnen ist. Daneben bildet sich etwas Nikotinsäure. Durch die Einw. starker Basen zerfällt Dibromticonin in *Methylamin*, *Malonsäure* u. *Nikotinsäure*.

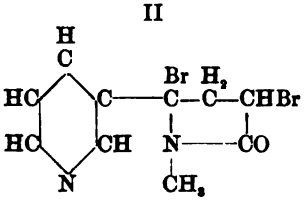
Daraus, dafs beim Erhitzen mit Alkalien sowohl Dibromcotinin, als Dibromticonin Methylamin abspalten, folgt, dafs das zweite Stickstoffatom des Nikotins, welches sich nicht im Pyridinring befindet, mit Methyl verbunden ist. Dasselbe ergiebt sich auch aus der Abspaltung von Chlormethyl bei der trocknen Destillation des salzsauren Nikotins, dia Blau (**93**. I. 835) beobachtet hat. Es müssen im Nikotin

neun aneinander gebundene Kohlenstoffatome vorhanden sein. Es ist für das Nikotin die Formel I am meisten wahrscheinlich.

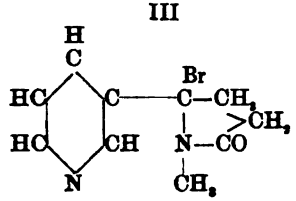
I



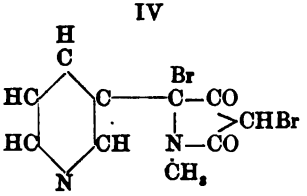
II



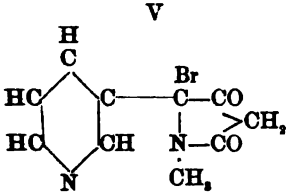
III



IV



V



Das Dibromcotinin hat wahrscheinscheinlich die Formel II, das Monobromcotinin die Formel III, Dibromticonin die Formel IV und Monobromticonin die Formel V. Das Apocotinin ist nicht als Lakton der Pyridyldioxybuttersäure aufzufassen, sondern wahrscheinlich aus dem Monobromcotinin entstanden. (Ar. **231**. 378—448. 18/4.) BODLÄNDER.

Alex Ehrenberg, *Über das ätherische Öl der Wurzel von Aspidium filix mas.* Welchem Bestandteil der Wurzel des Wurmfarns die Fähigkeit zukommt, den Bandwurm abzutreiben, ist bisher noch nicht festgestellt. Die Filixsäure, namentlich deren amorphe Modifikation, ist als spezifisch wirksamer Bestandteil angesprochen worden; es ergeben aber Verss. von KOBERT, daſs weder die krystallisierte, noch die amorphe Säure stark wirkt. Da die Wirksamkeit der Wurzel und des aus ihr dargestellten Extraktes von der Zeit des Einsammelns abhängt, u. da die im Herbst gesammelten Wurzeln, welche am wirksamsten sind, den intensivsten Geruch besitzen, so schien es möglich, daſs in dem ätherischen Öl das wirksame Prinzip zu suchen sei. Dasselbe ist in den von September bis November gesammelten Wurzeln am reichlichsten vorhanden, da die Ausbeute 0,040% betrug, während die von Juniwurzeln nur 0,025%, die von Aprilwurzeln sogar nur 0,008% betrug. Das rohe ätherische Öl erwies sich nach Verss. von KOBERT als ein sehr heftiges Gift für niedere Tiere, namentlich aber für Bandwürmer, u. war in Dosen von 0,75—1,6 g für den Menschen nicht schädlich. KOBERT glaubt demnach, daſs das ätherische Öl an der wurmtreibenden Wirkung des Filixsaftes einen wesentlichen Anteil hat.

Das ätherische Öl wurde durch Dest. der frischen lufttrockenen Wurzeln mit Wasserdampf und Extraktion des Destillates mit Ä. dargestellt; dasselbe reagiert stark sauer und gab bei Behandlung mit Natriumcarbonatlsg. an diese unter starker Entw. von CO_2 die Säuren ab. Die freien Fettsäuren bestanden vorzugsweise aus *Propionsäure* und *Buttersäure*. Das von den Säuren befreite Öl gab an Natriumdisulfit keine aldehydartigen Bestandteile ab; es besteht wesentlich aus *Estern der Fettsäurereihe*. Aus den Estern wurden *Hexyl-* und *Octylalkohol* abgeschieden. Von Säuren wurden *Buttersäure*, *Caprylsäure* und *Pelargonsäure* bei der Verseifung erhalten. Wahrscheinlich sind auch unverseifbare, dem Cineol ähnliche *aromatische*

Substanzen in dem Öl enthalten; doch konnten diese noch nicht genauer untersucht werden. Der Vf. hält es für möglich, daſs diesen Verbb. ein wesentlicher Anteil an der Wirkung der Farnwurzel zukommt. — Auch die Pannawurzel (Aspidium athamanticum) enthält ein wurmfeindliches ätherisches Öl. (Arch. der Pharm. **231**. 345—56. 29/5. Erfurt.) BODLÄNDER.

G. Bouchardat und **Oliviero**, *Über das Eukalyptusöl.* Aus Rückständen der Gewinnung von Eukalyptol isolierten die Vff. *Butyl-*, *Amyl-* u. *Hexylaldehyd*, ferner *Äthylalkohol* und *Amylalkohol* u. einen *rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff.* In einem anderen Prod. waren die nämlichen Aldehyde u. Alkohole enthalten, aber der terpentinähnliche KW-stoff zeigte nur eine sehr geringe Drehung und konnte in Fraktionen von geringer Rechts- und geringer Linksdrehung zerlegt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 429—32. 20/6.) BODLÄNDER.

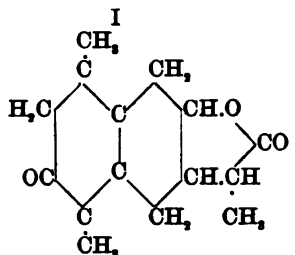
E. Schunck und **L. Marchlewski**, *Ergänzende Mitteilungen über Krappfarbstoffe.* Im Jahre 1853 beschrieb SCHUNCK unter dem Namen *Rubiadin* einen gelben, aus Krapp erhaltenen Farbstoff. Dieser Farbstoff ist in der Pflanze nicht in freier Form, sondern als *Glykosid* enthalten; letzteres krystallisiert in gelben, bei 270° schmelzenden Nadeln, und giebt bei der nach LIEBERMANN'S Methode ausgeführten Acetylierung ein Pentacetylderivat. Barytwasser fällt unter Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Barium einen dunkelroten Lack. Bei der Hydrolyse zerfällt das Glykosid in *Rubiadin* und gewöhnliche Dextrose:

$$C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = C_{15}H_{10}O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

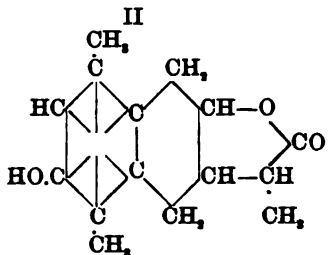
Rubiadin krystallisiert in glänzenden, gelben Nadeln vom F. 290°, es ist dem Purpuroxanthin sehr ähnlich und wahrscheinlich das entsprechende Derivat des Methylanthracens. (London Chem. Soc. [1/6.*]; Chem. News **67**. 299. 23/6.) BODL.

L. Marchlewski, *Über die Konstitution des Glykosids von Rubiadin und des Rubiadins.* Von den fünf Hydroxylgruppen im Glykosid des Rubiadins besitzt eine Phenolcharakter, da das Glykosid dunkelrot gefärbte Metallderivate bildet, in denen ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist. Wahrscheinlich existiert die Glykose in den Glykosiden immer in Form eines Anhydrids eines siebenwertigen A. Auf diese Annahme stützt der Vf. eine Konstitutionsformel des Glykosids. Nimmt man an, daſs Rubiadin ein Derivat desselben β-Methylanthracens ist, wie Emodin, so sind drei Formeln für das Rubiadin möglich, wenn letzteres als ein m-Dihydroxyanthrachinon aufgefaſst wird, eine gleich- und zwei verschiedenkernige. Durch Erhitzung von symmetrischer m-Dihydroxybenzoësäure mit p-Methylbenzoësäure und H_2SO_4 auf 110°, erhielt der Vf. eine dem Rubiadin sehr ähnliche Substanz von gleicher Zus., die aber bei 267° schm. (London Chem. Soc. [1/6.*]; Chem. News **67**. 299—300. 23/6.) BODLÄNDER.

A. Andreocci (vergl. S. 59), *Über ein neues Isomeres des Santonins und der santonigen Säure.* Aus der Lsg. des Santonins in rauch. HCl scheidet sich beim Stehen in der Kälte allmählich eine isomere Verb. aus, die Vf. *Desmotroposantonin*



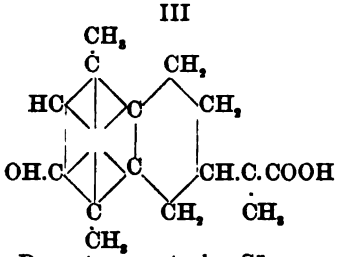
Santonin nach CANNIZZARO



Desmotroposantonin

nennt, $C_{15}H_{18}O_3$, F. 260°, Nädelchen aus sd. A., $[\alpha]_D$ + 112. Die Verb. enthält keine Carbonylgruppe, aber ein Hydroxyl, man erhält ein Acetat, $C_{17}H_{20}O_4$, F. 156°. Alkali erzeugt Desmotroposantoninsäure, nascierender H *Dimethyloxytetrahydronaphtylpropionsäure (desmotroposantonige Säure)*, $C_{15}H_{20}O_3$, F. 175°, $[\alpha]_D$ −53,3, die beim Schmelzen mit Kali Wasserstoff, Dimethylnaphtol und Propionsäure, und zwar ziemlich in berechneter Menge. Das Dimethylnaphtol ist dasselbe wie das von CANNIZZARO und CARNELUTI aus Santonin etc. erhaltene.

III



Desmotroposantonige Säure.

Die Verss. dienen als Stütze für CANNIZZARO's Santoninformel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1373—76. 26/6. [25/5.] Rom. Univ.-Lab.) WAGNER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Fr. A. Janssens, *Beiträge zur Frage über den Kern der Hefezelle.* Vf. hat aus Veranlassung der neueren Arbeiten, welche teils das Vorhandensein eines Kernes bestreiten, teils ein solches behaupten (vgl. u. a. **91**. I. 882; **93**. I. 43. 481 und **93**. II. 215), den Saccharomyces Ludwigii Hansen, cerevisiae I Hansen, Pastorianus I Hansen, Karlsberger Unterhefe Nr. 1, eine obergärige Hefeart u. eine Preßhefe für Bäckereizwecke einer Unters. unterworfen. Darnach schließt die Hefezelle einen Kern ein, welcher sich mittels Karyokinese während des Sprossens und der Sporenbildung vermehrt. Ausführlichere Mitteilungen darüber sollen an anderer Stelle folgen. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 639—42. [18/3.] Gent.) PROSKAUER.

Lucien Lévy, *Alkoholische Gärung des Topinambur.* Vf. hat eine reine Hefe angewandt, die aber nicht näher charakterisiert wird, und giebt seine Resultate nach Qualität und Quantität an. (C. r. **116**. 1381—82. [12/6.*].) SACHSSE.

Percy F. Frankland, *Neue Beiträge zur Chemie und Bakteriologie der industriellen Gärungsprozesse.* (Forts. zu **93**. I. 891.) In der Fortsetzung seines Aufsatzes über obiges Thema bespricht Vf. die künstliche Gärung des Zuckers, wobei er zunächst eine Übersicht über unsere gegenwärtige Kenntnis der Zuckerarten, wie sich dieselbe vornehmlich durch die Forschungen von EMIL FISCHER entwickelt hat, giebt. Neben der alkoh. Gärung entwickelt Vf. die Vorgänge bei der Essiggärung unter Beschreibung der dabei in Betracht kommenden organisierten Fermente, beschreibt ferner den Bac. äthaceticus (**92**. I. 443. 859. 897; II. 76. 532. 722; **93**. I. 46), die Zerss. des Glycerins und die Bildung der Glycerinsäuren. Hieran schließt sich ein kurzes Referat über die Fermentation des Indigoblaues.

Die folgenden Zeilen sind dem Teile der Bakteriologie gewidmet, welcher sich auf die Landwirtschaft bezieht. Nach allgemeinen Bemerkungen über die bakteriolog. Beschaffenheit des Bodens wendet sich Vf. zu den sog. Nitrifikationsvorgängen in demselben, wobei er besonders auf das von ihm und von WINOGRADSKY entdeckte nitrifizierende Ferment eingeht. Diesen Darlegungen folgen solche über die Fixation von freiem Stickstoff durch die Pflanzen, wobei zunächst die bakteriellen Krankheiten derselben,

wie z. B. die Tuberkulose der Leguminosen, nach den Unterss. von LAURENT und NOBBE, berücksichtigt wird. (Pharm. J. Transact. **52**. Nr. 1190. 855—60. Nr. 1191. 873—75. Nr. 1194. 939—41. Dublin.) PROSKAUER.

Franz Lafar, *Physiologische Studien über Essiggärung u. Schnellessigfabrikation.* Vf. hatte Gelegenheit, in der auf der Insel Amager bei Kopenhagen gelegenen Essigfabrik eingehende physiolog. Studien anzustellen, welche Veranlassung gaben, in der Versuchsstation zu Hohenheim weitere Unterss. auszuführen. Die Mitteilung eines Teiles der Resultate geschieht im vorliegenden Aufsatze.

I. *Über einen Sprofspilz, welcher kräftig Essigsäure bildet.* Hier wird die Ansicht von H. TURPIN, KÜTZING u. A. über die Essiggärung kritisiert. Vf. bringt den Nachweis, dafs kräftige Essigsäuregärung nicht nur durch Spaltpilze (Mycoderma aceti KÜTZING), sondern auch durch Sprofspilze hervorgerufen werden kann. Über die morphologischen und biologischen Eigenschaften eines solchen von ihm gefundenen Sprofspilzes wird Vf. später berichten. Hier handelt es sich nur um den Nachweis u. die Bestimmung der durch jenen erzeugten Essigsäuremenge. Die diesbezüglichen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, die Zunahme und Abnahme der Säurebildung durch eine Kurve veranschaulicht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **13**. 684—97. [16/4.] Hohenheim. Physikal. Lab. d. kgl. Vers.-Stat. f. Gärungsgewerbe.) PROSKAUER.

Hugo Laser, *Fütterungsversuche mit dem Bacillus der Mäuseseuche-Laser.* Dieser Bacillus (**92**. I. 539) wirkte durch die Nahrung, Mäusen gegeben, infektiös u. führte den Tod aller Versuchstiere herbei, was nach Verss., die mit dem LÖFFLER'schen Bac. typhi murium (**92**. II. 331) in Stuttgart ausgeführt wurden, für letzteren nicht immer gilt. Auf Haustiere wirkt der Bacillus des Vfs. nicht pathogen. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 643—47. [April.] Königsberg.) PROSKAUER.

F. Löffler, *Zur praktischen Verwendbarkeit des Mäusetyphusbacillus.* Der Aufsatz enthält Aufklärungen über die Zweifel, welche LASER (s. vorst. Ref.) an der praktischen Verwendbarkeit des Bac. typhi murium geäufsert hat. Darnach stehen die Stuttgarter Versuchsergebnisse im Widerspruche mit den Resultaten, welche Vf. und zahlreiche andere Forscher erhalten haben. Letztere haben ergeben, dafs alle Mäuse, die mit diesem Bacillus gefüttert waren, starben, gleichviel ob die Tiere alt oder jung, schwach oder kräftig waren. Ob der LASER'sche Bacillus und derjenige des Vfs. identisch sind, konnte noch nicht festgestellt werden. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 647—49. [8/5.] Greifswald.) PROSKAUER.

L. Heim, *Zählebige Keime in Gelatine.* In Nährgelatine, welche an 3 Tagen im Dampf sterilisiert war, entwickelte sich nach zwei- bis mehrtägigem Stehen eine Anzahl gelber und rötlichgelber Kolonien, welche die Gelatine oberflächlich verflüssigten. Die Ursache lag in einer Verunreinigung der verwendeten Gelatinetafeln, und zwar handelte es sich um die Sporen von zwei Bacillenarten, von denen die eine erst in der dritten Stunde, die andere dickere erst in der sechsten Stunde im strömenden Dampfe abstarb. Die weitere Unters. dieser Mikroorganismen ist im Gange. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 649—50. [April.] Würzburg.) PROSKAUER.

Gustav von Rigler, *Desinfektion mittels Ammoniakdämpfen.* Fäden mit Cholerakulturen, frei aufliegend oder in trockene Tücher gepackt, waren in einem Raume, der mit Ammoniakdämpfen imprägniert war, in welchem man aber noch ohne Beschwerden einige Zeit atmen konnte, schon nach 2 Stunden desinfiziert, während in reiner Luft die Bakterien nach 3 Stunden abstarben. In feuchtem Zustande widerstehen sie an reiner Luft längere Zeit, während sie in ammoniakreicherer in 4 Stdn. getötet waren. Ähnlich waren die Resultate bei Typhus- und Milzbrandbacillen, und selbst Sporen des letzteren wurden trocken nach 3 Stunden, feucht aufbewahrt nach 24 Stunden vernichtet. Für Diphtheritisbacillen waren bei Ggw. von Feuchtigkeit

4 Stunden zur Abtötung erforderlich. Vf. empfiehlt daher die NH_3-Dämpfe zur Desinfektion von Wohnungen, Kleidern, Möbeln etc. Die Desinfektion ist eine billige und schädigt die Gegenstände nicht. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **13**. 651—53. [6/4.] Budapest.) PROSKAUER.

A. Coppen Jones, *Über einen neuen bei Tuberkulose häufigen Fadenpilz.* (Vorläufige Mitteilung.) Verfasser fand in tuberkulösen Sputis häufig Pilze, die in ihrem Aussehen an Aktinomyceskolben erinnerten. In Cavernenbröckelchen kommen diese Kolben gleichfalls vor, häufig erscheinen sie ähnlich wie Aktinomycesternchen. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 697—701 [7/3.] Davos.) PROSKAUER.

K. Holten, *Zur Reinkultivierung auf flüssigen Nährmedien.* Vf. bedient sich hierzu einer ähnlichen Vorrichtung wie DROSSBACH (**93**. I. 104). Es werden eine Anzahl Tropfen der infizierten Nährflüssigkeit auf einer Platte aus gepreßtem mit einem Netzwerk von ca. 1 mm hervorragenden Leisten versehenem Glase verteilt. Die Platte wird mit einer zweiten, die von der ersten durch mit Lacklsg. befestigte Asbestschnure auseinander gehalten wird, bedeckt. Man kann bei dieser Vorrichtung die mkr. Unters. der Tropfen vornehmen. Enthält die obere Platte eine Anzahl von Stiften, die in die Tropfen eintauchen, so kann man von jedem Tropfen gleichzeitig eine Stich- und Strichkultur anlegen. Die Platten sind natürlich sterilisierbar. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **13**. 752—53. Hörsholm.) PROSKAUER.

H. Elion, *Züchtung von Askosporen auf Thonwürfeln.* Statt des von ENGEL empfohlenen Gipsblockes, der viele Nachteile in sich schließt, nimmt Vf. zur Askosporenzüchtung Thonwürfel, die von der Firma C. GERHARDT, Bonn, hergestellt werden. Diese lassen sich leicht sterilisieren. Man legt die Würfel, nachdem man die frisch gebildete Hefe mit Hilfe eines kleines Restes der teilweise vergorenen Fl. auf der oberen Fläche des Würfels in dünner Schicht ausgebreitet hat, in eine sterilisierte Glasdose mit wenig W. und verfährt wie üblich. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **13**. 749. [April.] Lab. HEINEKEN. Brauerei-Ges. Rotterdam.) PROSKAUER.

Schill, *Zum raschen Nachweis der Cholerabacillen in Wasser und Fäces.* Vf. benutzt hierzu die Eigenschaft von Cholerabouillon, in der die Bacillen abgetötet sind, für andere Bakterienarten kein Nährboden mehr zu sein, wogegen Cholerabakterien sich darauf noch entwickeln können. In alte Cholerabacillenbouillon, welche durch Aufkochen sterilisiert ist, nachdem wochenlang Wachstum des Cholerabacillus tattgefunden hatte, wird das zu untersuchende W. oder die Fäcesaufschwemmung eingetragen. Je älter die Bouillon, desto schneller gedeihen die Cholerabacillen, und desto eher gehen die anderen Spezies zu Grunde. Man kann so bereits nach 2—3stündigem Stehen im Brütschrank, bei junger Bouillon erst nach 24 Stunden, Plattenkulturen, Peptonröhrchen u. dgl. anlegen, um Cholera zu diagnostizieren. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **13**. 750—52. [3/5.] Dresden.) PROSKAUER.

S. Winogradsky, *Assimilation des gasförmigen Stickstoffs durch Mikroben.* Obwohl die Fixierung des freien N durch gewisse Organismen sichergestellt ist, so kennt man doch noch keine bestimmten Spezies von den mit dieser Fähigkeit begabten Mikroben. Vf. hat daher diese Organismen des Bodens zu isolieren gesucht. Als Kulturmittel diente dazu eine von N vollständig freie Lsg. von Dextrose und Mineralsalzen. Die Kulturen erlangten bald einen konstanten Charakter. Jedesmal entwickelte sich Gas, es entstand eine Säure, die zum größten Teile Buttersäure war, und es bildeten sich warzenförmige Zooglaeamassen, die durch Gasblasen aufgetrieben waren, so lange als noch Zucker in der Lsg. vorhanden war. Diese M. bestanden aus einem großen Bacillus, der häufig Sporen enthielt. Während andere in der Fl. vorhandene Organismen unzweifelhafte Anzeichen von Schwäche gaben, hatte der Bacillus ein ganz normales Aussehen, und entwickelte sich reichlich. Freilich konnte

derselbe noch nicht isoliert werden. Zur Stickstoffbestimmung wurden die Kulturen unter vermindertem Druck rasch eingedampft und nach KJELDAHL analysiert. Die Stickstoffgewinne, die unter Umständen bis zu 16 mg betrugen, teilt Vf. in einer Tabelle mit. (C. r. **116**. 1885—88. [12/6.*].) SACHSSE.

Pannwitz, *Ein neuer bakteriendichter, selbsthätiger und selbstkontrollierender Gefäfsverschlufs für Sterilisierungszwecke.* Man versieht die Gefäfsöffnung mit einem breiten, am besten mit sanfter Wölbung nach aufsen abfallenden Rande, und bringt in dem aufliegenden Randteile der über die Gefäfsöffnung gezogenen Gummikappe mit glühendem Platindraht ein feines Loch an. Der Verschlufs wird durch dieses Loch nicht gestört, da dasselbe fest auf der Unterlage aufruht. Nach dem Sterilisieren legt sich der Gummiverschlufs keimdicht auf die Gefäfsöffnung auf. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 754—55. [4/5.] Kehl.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. und P. Buisine, *Anwendung des Ferrisulfats als Desinfektionsmittel und Antiseptikum.* Aufser den (**93**. I. 164) beschriebenen Eigenschaften des Ferrisulfats, welche dasselbe zur Reinigung von Abwässern geeignet machen, besitzt dasselbe noch ausgezeichnete desinfizierende und antiseptische Wirkungen. Ferrisulfat bildet mit organischen Substanzen, wie mit Eiweifs, Harnstoff etc. unl. Verbb., die nicht in Fäulnis übergehen können. Vor dem Chlorkalk hat es den Vorzug, dafs es bei weitem billiger ist, energischer wirkt, geruchlos und haltbar ist und als Pulver in wss. Lsg. und in Form von Briquetts verwendet werden kann. Durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Kiesabbrände erhält man wasserfreies Ferrisulfat; vermischt man dieses mit W., so verbindet es sich damit ähnlich, wie gebrannter Gips zu einer erst plastischen und dann festen Masse. So lange die Masse noch plastisch ist, kann man sie mit anderen Desinfektionsmitteln, z. B. mit Gips oder mit Phenol mischen oder auch für sich in Formen bringen. Blöcke aus dieser Substanz lösen sich nur langsam in W. und können zur Desinfektion fliefsenden W. in dasselbe gelegt werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 468—76. 20/6.) BODLÄNDER.

Plagge und **Trapp**, *Die Methoden der Fleischkonservierung.* Die Prüfung der zahlreichen für die Konservierung von Fleisch vorgeschlagenen Methoden hat ergeben, dafs bisher keine allen Anforderungen entspricht; namentlich wird der Geschmack der billigeren Fleischsorten nicht in dem Mafse erhalten, dafs die Konserven einen Ersatz des frischen Fleisches in der Volksernährung bilden. Die meisten Fortschritte sind bei der Darst. von Büchsenkonserven gemacht worden. Es ist möglich, dafs das Eiweifs des frischen Fleisches, auch wenn es vor Fäulnis geschützt ist, bei der Aufbewahrung eine molekulare Umlagerung erleidet, die seine Eigenschaften als Nahrungsmittel beeinträchtigen. (Veröffentl. a. d. Geb. d. Militär-San.-Wesens 1893. Heft 5; Repert. Pharm. **4**. 44. 10/6.) BODLÄNDER.

Fritz Baumann, *Die Käsereifung.* Die im Lab enthaltenen Bakterien haben für die Gärung und Reifung der Käse nicht die grofse Bedeutung, die man ihnen zuschreiben zu müssen glaubt. Lablsgg. lassen sich sowohl bei neutraler, wie bei schwach saurer Rk. durch die fraktionierte Sterilisierung keimfrei machen, verlieren aber dabei fast die Hälfte ihrer Wirksamkeit. Nach den Verss. des Vfs. ist es nicht möglich, Marktmilch zu sterilisieren, ohne sie zum Verkäsen untauglich zu machen. Die Bildung der Löcher (Öffnungen, Augen) in den Hartkäsen wird der Hauptsache nach durch einen Bacillus, den Vf. Bacillus diatrypeticus casei nennt, bewirkt. Dieser Bacillus veranlafst je nach Umständen die regelrechte oder eine fehlerhafte Lochung. Hefezellen oder Bakterien mit der spezifischen Eigentümlichkeit, unerwünschte

Gärungen zu veranlassen, kommen für die Erklärung der fehlerhaften Lochung der Hartkäse nicht in Betracht. Das die Löcher der Käse hervorbringende Gas besteht hauptsächlich aus Kohlensäure (63%) und Wasserstoff, und enthält aufserdem nur noch kleine Menge anderer Gase, jedoch keine KW-stoffe. Bei der durch den genannten Bacillus in den Käsen veranlafsten Gärung entsteht auch A. Wenn die echten, d. h. in der Schweiz selbst hergestellten, sog. Emmenthaler Käse im Durchschnitt besser sind als die anderwärts bereiteten, so liegt dies weniger an dem aromatischen Futter der Alpweiden, oder an dem vielleicht etwas gröfserem Fettreichtum der SchweizerMilch, als vielmehr daran, dafs dort das Mengenverhältnis der einzelnen Arten der Bakterien in der Milch geringeren Schwankungen unterworfen, und die Bereitungsweise der Käse der Mischung der Bakterien in der Milch besser als anderwärts angepafst ist. (Landw. Ver.-Stat. **42**. 181—214. 23/5.) SACHSSE.

L. Adametz, *Über die Ursachen u. die Erreger der anormalen Reifungsvorgänge beim Käse* (Seite 111). E. *Das Bitterwerden der Käse.* VI. Das Bitterwerden wird unzweifelhaft ebenfalls durch Spaltpilze bewirkt. Hierher gehören manche Tyrothrixspezies von DUCLAUX, welche in gewissen Reifestadien den Käseteig bitter machen. Die Bitterkeit wird durch N-haltige Verbb. und nicht durch Buttersäure veranlafst. Einige die sterilisierte Milch bitter machende Bakterien rufen die Eigenschaft im Käse nicht hervor. — F. *Giftige Käse.* Während man in Amerika häufig Vergiftungen durch Käse beobachtet hatte (VAUGHAN, **86**. 70. 405), kommen solche bei uns selten vor. Die näheren Bedingungen, unter welchen die gewöhnlichen Fäulnisbakterien die Gifte erzeugen, kennt man noch nicht. Von pathogenen Bakterien hat Vf. den Bac. pycyaneus in der Milch häufig gefunden. — G. *Die Mittel zur Verhütung anormaler Reifungsvorgänge beim Käse.* Hier ist man vor allen Dingen auf den prophylaktischen Weg angewiesen, und zwar hat man auf die bei weitem am häufigsten vorkommende Krankheit der Kühe, *das Blähen*, seine Aufmerksamkeit zu wenden. Es empfiehlt sich, die Oberfläche der Käse häufig u. sorgsam zu reinigen (Borsäure- u. Milchsäurelsg.), und um die Krankheit von vornherein zu verhüten, die „Milchgärprobe" anzustellen, d. h. die Milch 24 Stdn. auf 38—40° zu erwärmen. Diese Probe giebt sofort einen Anhalt über die Ggw. von gärungserregenden Keimen. Zeigen sich in der Käsemasse selbst Blähungen, so wird man, chem. Antiseptica vermeidend, zur starken Abkühlung der M. schreiten (Temperaturen bis zu 10°). Immerhin wird solcher Käse als minderwertig anzusehen sein. Häufig liegen die Ursachen der Blähung im verwendeten Lab oder in dem angewendeten W., oder in der Luft der Käsereilokale. Von Wasserbakterien sind z. B. der Micrococ. fervitosus und Bac. stolonatus zu fürchten. Am besten prüft man das W. auf die Ggw. gärungserregender Keime, indem man damit sterilisierte Magermilch impft. Im Falle solche vorhanden sind, mufs man das W. abkochen. (Milch-Ztg. **22**. 354—57. Krakau.) PROSK.

Legay, *Milchsterilisator.* Derselbe besteht aus einem Gefäfs von 500—1000 ccm Inhalt, auf dessen Öffnung ein aus Glas gefertigter Flaschenhals mit luftdichtem Verschlufs durch die Anwendung eines Gummiringes befestigt werden kann. Auf dem Halse befinden sich zwei Marken, die mit 75° und 80° C. bezeichnet sind. Das Gefäfs wird mit der Milch bis an den Rand des Flaschenhalses gefüllt u. in einem Wasser- oder Sandbade erhitzt. Die Milch steigt bis zu der 75° C. bezeichneten Marke und bald bis zu 80° heran, wird jetzt vom Feuer genommen und behält die Temperatur 10—20 Min. lang bei, worauf man sie auf 10—12° abkühlt. Die so pasteurisierte Milch soll 3—4 Tage frisch bleiben. D. der Milch erleidet keine Veränderung. (Milch-Ztg. **22**. 360.) PROSKAUER.

Zur Bekämpfung *der Butterverfälschungen.* Es wird behauptet, dafs trotz des Nahrungsmittelgesetzes die Verfälschung der Butter mit fremden Fetten im Zunehmen begriffen sei. Das bisher in der Regel angewandte Verf. zur Feststellung der Butter-

verfälschung mit Margarine läfst eine Beimengung von 20% der letzteren mit Sicherheit nicht mehr erkennen; es wäre deshalb ein Fortschritt, wenn ein Verfahren gefunden würde, das die Beimischung erheblich geringerer Mengen Margarine zur Butter sicher feststellen könnte. Alsdann müfsten aber die Unterss. in weit umfangreicherem Mafse vorgenommen werden, als dies zur Zeit geschieht. Es wären zwei Methoden der Kontrolle zu unterscheiden: 1. das bisher übliche Verf.: Ausübung der Kontrolle bei der in den Handel gebrachten Butter, zwecks Nachweises etwaiger Verfälschung mit Margarine; 2) Unterkontrollstellung der Margarinefabriken darauf hin, dafs alles Margarine einen betreffenden Zusatz (grelle Farbe, Phenolphtaleïn nach SOXHLET's Vorschlag) erhalte, um dadurch die Kontrolle der in den Handel gebrachten Butter so leicht und sicher wie möglich, selbst durch Laien u. jeden Konsumenten, ausführen zu können. Wenn auch von verschiedenen milchwirtschaftlichen Vereinen Preisausschreiben erlassen wurden für die beste Lsg. der Aufgabe, „jede 5% übersteigende Beimischung fremder Fette zur Naturbutter sicher u. für jedermann leicht festzustellen" — eine Aufgabe, deren Lsg. voraussichtlich noch lange auf sich wird warten lassen — und „auf die Auffindung eines Stoffes, der hinsichtlich vollster Unschädlichkeit für den Konsumenten, Sicherheit des Verf., Ausbleiben jeden Einflusses auf Aussehen, Geschmack und Geruch das Phenolphtaleïn noch übertrifft", so wird man doch vorläufig von dem Phenolphtaleïn schon jetzt Gebrauch machen müssen, um dem Butterhandel eine gröfsere Sicherheit zu geben. (Milch-Ztg. **22**. 353—54.) PROSKAUER.

Fälschungen, *welche in England beobachtet wurden. Fälschungen von Essig u. von Käse.* In beiden Fällen handelte es sich um die juristische Definition von Essig und Käse. Ein Essig bestand nach einer Analyse von HILL aus 70% Holzessig u. hatte einen unangenehmen Geschmack. — Die Käseverfälschung bestand darin, dafs geronnene Milch zur Bereitung des Käses verwendet worden war. (Rev. intern. falsific. **6**. 165. 15/6.) PROSKAUER.

Fälschungen, *beobachtet in Belgien.* Auszug aus dem Bericht des Munizipallaboratoriums in Brüssel. Während des Monats April 1893 wurden 8 Proben Milch, 2 Kaffee und 4 von Butter als verfälscht erkannt. Mehle, Pfeffer, Salz, Farinzucker, Brot, Liköre, Schokolade, welche analysiert wurden, wurden nicht beanstandet. Von 54 Wasserproben mufsten 32 als ungeeignet, und 20 als verdächtig erklärt werden. Fleisch von verschiedenen Schlachttieren mufste als für die menschliche Nahrung schädlich verworfen werden. (Rev. intern. falsific. **6**. 165—66. 15/6.) PROSKAUER.

Fälschungen *in den Vereinigten Staaten. Fälschung des Kaffees.* Die Sachverständigen des Ackerbaudepartements zu Washington hatten 30 von Händlern zur Unters. entnommene Kaffeeproben für rein erklärt, während H. W. WILEY auf Grund der Analyse nur 4 Proben für rein ansah. 15 Proben enthielten 50% und mehr fremdartige Stoffe; eine Probe enthielt überhaupt keinen Kaffee. 3 Proben von Kaffeebohnen waren mit künstlichen Bohnen gemischt. Nach einer Mitteilung von A. J. WEDDERMAN soll sich die Nachahmung der Kaffeebohnen sehr gut rentieren. Die Kunstbohnen haben weder Geschmack, noch Geruch, sie sollen nur das Gewicht vermehren. Ihre Herstellung ist deutschen Ursprungs; aber in letzter Zeit haben sich auch in New-York, Philadelphia, Jersey-City und an anderen Orten derartige Fabriken aufgethan. Auch Spanien und Holland beherbergt Fabriken von Kunstkaffeebohnen. (Rev. intern. falsific. **6**. 166—67. 15/6.) PROSKAUER.

Rochard, *Veränderungen und Fälschungen von Nahrungsmitteln in Frankreich.* Vf. berichtet über die in Deutschland zur Verwendung gelangenden Apparate (z. B. ROHRBECK'scher Apparat) behufs Unschädlichmachung von Infektionskeimen im Fleische, und über die Regeneration solchen Fleisches mit Hilfe von Wasserdampf für die

menschliche Nahrung. Es handelt sich hier meist um statistische Daten. (Rev. intern. falsific. **6**. 167. 15/6.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

R. T. Thomson, *Neue Beobachtungen über Phenolphtaleïn als Indikator.* Die Beobachtung, daſs eine alkoh. Seifenlsg., die gegen Phenolphtaleïn neutral reagiert, bei Verdünnung mit W. sich wieder rötet, wird gewöhnlich dadurch erklärt, daſs eine Zers. der Seife in wss. Lsg. in unl. saures Salz und l. basisches Salz eintritt. Eine ähnliche Erscheinung wird aber auch beim *Borax* beobachtet; versetzt man dessen konz. Lsg. mit Phenolphtaleïn und verd. H_2SO_4, bis die rote Farbe verschwunden ist, und verd. dann, so tritt von neuem Rotfärbung auf, die erst durch wiederholten Säurezusatz zum Verschwinden gebracht wird. Ebenso verhalten sich Lsgg. von Natriumsilikat und von Natriumarsenit. In diesen Fällen kann die Erscheinung nicht durch das Auftreten unl. Verbb. erklärt werden, da sich solche nicht bilden. Wahrscheinlich ist es, daſs eine hydrolytische Spaltung der Salze auftritt, und daſs die starken Basen, die dabei entstehen, stärker auf das Phenolphtaleïn einwirken, als die schwachen Säuren. Umgekehrt wird dort, wo das Salz einer schwachen Basis mit einer starken Säure sich hydrolytisch spaltet, die Säurewirkung auf das Phenolphtaleïn überwiegen. Dies ist beim Ammoniumsulfat der Fall; fügt man zu dessen konz. Lsg. Phenolphtaleïn und Kalilauge, bis eben Rötung eintritt, und verd., so verschwindet die Rötung und kann erst durch einen weiteren Zusatz von Phenolphtaleïn wieder hervorgerufen werden. Diese Eigentümlichkeiten treten nur in solchen Fällen hervor, wo die Endreaktion mit Phenolphtaleïn sehr unscharf ist; bei der Titrierung von schwefliger Säure, Phosphorsäure und Arsensäure werden sie nicht beobachtet. Trotzdem kann auch in diesen Fällen eine hydrolytische Spaltung stattfinden; sie wird nur mit Phenolphtaleïn ebenso wenig erkannt, wie die des Ammoniumsulfats mit Methylorange.

Während Verdünnung mit W. Seifenlsg. zers., bewirkt Verdünnung mit Glycerin oder A. keine Spaltung. In gleicher Weise bewirkt ein Zusatz von Glycerin zu Borsäurelsg., daſs dieselbe sich mit Natronlauge und Phenolphtaleïn acidimetrisch genau bestimmen läſst. Neutralität tritt ein, wenn sich das Salz $NaBO_2$ gebildet hat. Schon ein Zusatz von 2% Glycerin erhöht die anscheinende Acidität wesentlich; aber erst ein Zusatz von 30% Glycerin bewirkt scharfe Endreaktion, die genau bei der Ggw. eines Mol. Ätznatron auf 1 Mol. Borsäure eintritt. Weitere Vermehrung des Glycerinzusatzes verändert den Neutralitätspunkt nicht weiter. Um dieses Verhalten für die *acidimetrische Bestimmung der Borsäure* im Borax, Boracit, Sassolin etc. zu verwenden, fügt man zu der Lsg. des Präparates Methylorange und so viel verd. H_2SO_4, bis eben Rötung eintritt, verjagt dann die CO_2 durch Kochen, kühlt ab und setzt bis genau zum Verschwinden der Rotfärbung Natronlauge zu. Es ist jetzt die Borsäure, welche gegen Methylorange vollständig neutral reagiert, im freien Zustande vorhanden, und sie wird nach Zusatz von so viel Glycerin, daſs die Lsg. nach beendeter Titrierung mindestens 30% enthält, mit Phenolphtaleïn und Natronlauge titriert. — Ein Zusatz von A. hat weit geringeren Einfluſs, wie der von Glycerin; etwas besser wirken Rohr- und Stärkezucker. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 432—33. Glasgow and Scottish Section. Glasgow. [2/5.*].) BODLÄNDER.

H. Le Chatelier, *Bestimmung kleiner Mengen brennbarer Gase in der Luft.* Um die Steinkohlengruben vor Explosionen zu schützen, muſs man das Grubengas durch eine energische Ventilation mit Luft verdünnen, und um diese Ventilation zu leiten, muſs man die Menge des Grubengases, das sich in einer bestimmten Zeit entwickelt, kennen. Vf. giebt nun ein Verf. an, das die rasche Bestimmung des Gruben-

gases der Luft selbst in ungeübten Händen gestattet. Da ein Gemisch von Grubengas mit Luft erst bei einem Gehalte von 6% brennbar ist, so läfst sich hierauf ein Verf. gründen, um den Gehalt der Luft mit hinreichender Genauigkeit festzustellen. Während man reiner Luft 6% Grubengas zusetzen mufs, um das Gemisch entzündbar zu machen, braucht man natürlich zur Erreichung der Entzündlichkeit einer mit Grubengas schon beladenen Luft weniger davon, und man kann durch Messung des zugesetzten Gases aus der Differenz auf die Menge schliefsen, die in dem ursprünglichen Gemisch vorhanden war. Das Prinzip ist schon von dem amerikanischen Ingenieur SCHAW aber in praktisch unzweckmäfsiger Weise angewandt worden. Vf. verwendet einfach eine besonders konstruierte Glaspipette, in welcher die brennbare Mischung hergestellt wird, wodurch Bestimmungen ausgeführt werden können, die auf 0,1% genau sind. (Ann. Chim. Phys. [6.] **29**. 289—320. Juli.) SACHSSE.

J. I. Phinney, *Über die Behandlung von Bariumsulfat bei der Analyse.* Zur Vermeidung des durch Reduktion des Bariumsulfats beim Glühen mit dem Papierfilter entstehenden Fehlers hat RIPPER (**92**. II. 628) die Anwendung der GOOCH'schen Asbestfilter versucht, aber gefunden, dafs es unmöglich sei, Asbest auf konstantes Gewicht zu bringen, namentlich nach Behandlung mit verd. Säuren. Der Vf. teilt dem gegenüber eine Reihe von Verss. mit, in welchen Asbest mit verd. und konz. HCl behandelt, und dann geglüht wurde, ohne dafs ein Gewichtsverlust eintrat. Wenn sich Bariumsulfat auf dem Asbest befindet, kann dieses durch Glühen ohne vorherige Reinigung oder nach Behandlung mit verd. HCl auf konstantes Gewicht gebracht werden; doch mufs im letzteren Falle auch verd. H_2SO_4 zugegen sein, um der lösenden Wirkung der HCl auf das Bariumsulfat entgegenzuwirken. Es tritt dann kein Gewichtsverlust ein und das Filtrat enthält kein Barium. Enthält das Bariumsulfat Kaliumchlorat, Chlorkalium oder Chlornatrium, so läfst sich dasselbe durch einmalige Behandlung mit HCl nur zum Teil entfernen; bei wiederholter Behandlung damit wird das Bariumsulfat rein, aber beträchtliche Mengen lösen sich in der Säure. In solchen Fällen ist Schmelzen des Sulfats mit Natriumcarbonat und Bestimmung des Bariums in dem in W. unl. Rückstand zur Reinigung nötig oder Eindampfen des Sulfats nach MAR (**91**. I. 1000) mit konz. H_2SO_4 und Auswaschen des Rückstandes. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **45**. 468—72. Juni. Yale College.) BODLÄNDER.

Konrad Wedemeyer, *Beitrag zur Stickstoffbestimmung in Nitraten nach der Schmitt'schen Methode.* Unter geringfügigen Abänderungen wurde nach der von SCHMITT (**90**. II. 854; **93**. I. 582) angegebenen Methode durch Reduktion mit Eg., Zink- und Eisenpulver der Stickstoff in mehreren chemisch reinen Nitraten mit befriedigendem Erfolg bestimmt. (Arch. der Pharm. **231**. 372—76. 29/5. Hannover. Lab. d. tierärztl. Hochschule.) BODLÄNDER.

V. Schenke, *Stickstoffbestimmung in Nitraten, sowie eine neue einfache Modifikation zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Gemischen von Nitraten mit organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen.* Der Vf. bespricht kritisch die zahlreichen zur Stickstoffbestimmung in Nitraten vorgeschlagenen Methoden u. unterzieht einer experimentellen Prüfung die Methoden von SCHLÖSING, die Modifikationen derselben von GLASER (**92**. II. 424) und WAGNER, die Methoden von JODLBAUER (**88**. 433), SCOVEL-GUNNING (**89**. I. 389) (vgl. WINTON **92**. II. 991), FÖRSTER (**89**. I. 453), KÜHN u. ULSCH (**90**. II. 926). Den Vorzug in bezug auf Einfachheit, Schnelligkeit der Ausführung und Sicherheit der Resultate verdient die Methode von ULSCH, bei welcher die Reduktion der HNO_3 in schwefelsaurer, allmählich erhitzter Lsg. mittels Ferrum hydrog. reductum ausgeführt wird. Man mufs dabei aber bestimmte Mengenverhältnisse und Volume möglichst enhalten. Man l. bei der Unters. von Natronsalpeter 20 g in 1 l W., versetzt 25 ccm davon in einem Destillationskolben

mit ca. 4 g Ferrum reductum und 12 ccm H_2SO_4, D. 1,35, erhitzt mit eingehängter, mit W. halbgefüllter Birne vorsichtig bis zum Sieden, giebt nach Abspülung der Birne 50 ccm W. u. 25 ccm Natronlauge, D. 1,3, hinzu, destilliert das NH_3 in gemessene H_2SO_4 und titriert mit Barytwasser zurück.

Hat man Gemische von Nitraten mit organischen und anorganischen Stickstoffverbb. zu untersuchen, so kombiniert man die Methode von Ulsch mit der von Kjeldahl, indem man ein oder mehrere Gramm des Gemenges — z. B. von Guano und Salpeter — in einen Aufschlufskolben von ca. 300 ccm Inhalt bringt, W. bis zur breiartigen Konsistenz zuspritzt, 1—4 g Ferrum hydrog. reductum u. 5—10 ccm H_2SO_4, D. 1,35, hinzufügt und vorsichtig bis zur Beendigung der Reduktion erhitzt. Dann giebt man etwas Kupferoxyd und ca. 15 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, die im Liter 200 g P_2O_5 enthält, erhitzt vorsichtig über freier Flamme zur Verdampfung des W., sodann stärker, bis die helle Grünfärbung der Fl. das Ende der Zers. anzeigt und destilliert das NH_3 nach Zus. von gekörntem Zink ab. Die Resultate waren den in längerer Zeit nach Jodlbauer und Scovell-Gunning erhaltenen genau gleich. Die Ggw. von Chloriden hat keinen störenden Einfluſs. (Chem.-Ztg. **17**. 977—79. 8/7. Breslau. Agrik.-chem. Versuchsst.) Bodländer.

Niederstadt, *Über Untersuchung von Chilisalpeter.* Die Unters. von sechs aus verschiedenen Ladungen entnommenen Proben ergab, daſs die *indirekte Methode* bei Vernachlässigung des Gehaltes an Kalisalpeter Gehalte giebt, die nur um 0,001—0,03% zu hoch sind. Es ist also nicht nötig, den Kaligehalt zu berücksichtigen (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 181. 11/6. Hamburg.) Bodländer.

A. Nastjukow, *Über die Anwendung einer kolorimetrischen Methode zur Analyse der Phosphorite.* Stete Begleiter der natürlichen Phosphorite sind Eisenoxyd und organische Substanz. Beim Erhitzen bis zur Rotglut bildet sich daher Phosphoreisen von dunkelblaugrauer Färbung, deren Intensität mit der Menge vorhandener P_2O_5 wächst. Durch eine Reihe von Verss. mit künstlichen Gemengen von phosphors. Kalk, Fe_2O_3 und Albumin zeigt Vf., daſs mit dem Gehalt an P_2O_5 und Fe_2O_3 ein erforderliches Minimum an organischer Substanz im direkten Zusammenhang steht, während weiterhin das gegenseitige Verhältnis von P_2O_5 und Fe_2O_3 die Anwendbarkeit der auf genannter Rk. begründeten Methode bedingt. So liegt unter Annahme von etwa 10% Fe_2O_3 das Minimum an organischer Substanz für 9% P_2O_5 zwischen 6% und 10%, für 36% P_2O_5 zwischen 2,4% und 6%. Die langsame Färbung wird durch ein maximales Verhältnis von Fe_2O_3 zu P_2O_5 maskiert, und darf dasselbe im allgemeinen nicht höher als 1 : 1 sein. Sonst ist eine Beeinflussung nur bei einem Gehalt von 0,1% bis 3% Fe_2O_3 wahrnehmbar, während bei über 3% Fe_2O_3 ein Schwanken seiner Menge irrelevant ist. Die Grenzen der Anwendbarkeit beschriebener Methode liegen für P_2O_5 zwischen 6—30%, u. lieſs sich mit verschiedenen natürlichen Phosphoriten bei unter 20% P_2O_5 eine Genauigkeit bis zu 4,5%, bei über 20% P_2O_5 eine solche bis zu 2% erreichen. Andere Minerale zeigten nach dem Glühen nicht die charakteristische Phosphoritfarbe. Die Vergleichung mit einer Normalskala oder einer chromolithographischen Tafel ist auch bei künstlichem Licht ausführbar. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 31—42. 13/11. 92. [7/1.*] Moskau. Techn. Univ.-Lab.) Wihtol.

G. Favrel, *Maſsanalytische Bestimmungen der Phosphorsäure u. der alkalischen Pyrophosphate.* Gegen Cochenille als Indikator verhält sich Pyrophosphorsäure wie eine einbasische Säure, u. gegen „lösliches Blau" (Marke C4B Poirrier) wie eine zweibasische Säure. Es lassen sich hiernach die Pyrophosphorsäure u. die Alkalipyrophosphate acidimetrisch bestimmen. (Die vom Vf. angegebenen Zahlen zeigen, daſs gegen Cochenille das Salz $P_2O_7Na_2H_2$, gegen lösliches Blau das Salz $P_2O_7Na_4$ neutral reagiert; statt einbasisch und zweibasisch ist also zweibasisch und vierbasisch zu setzen. Der

Vf. gebraucht alte Formeln u. diese sind durch viele Druckfehler verunstaltet. Ref.) (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 446—48. 20/6. Bordeaux. Fac. de méd.) BODLÄNDER.

John Pattinson und **H. S. Pattinson**[1], *Bestimmung von Arsen und Phosphor in Eisenerzen etc.* (Iron 1893. Nr. 1056; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **52**. 202. — C. **93**. I. 710.) BODLÄNDER.

Richard Lorenz, *Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl und über eine neue Methode derselben.* Der Vf. hat eine neue Methode der Kohlenstoffbestimmung im Stahl ersonnen, die, ohne dafs gegen ihre Richtigkeit Einwände erhoben werden könnten, wesentlich höhere Resultate giebt, als die üblichen Methoden. Um die Ursachen aufzuklären, weshalb die älteren Methoden zu niedrige Zahlen geben, hat Vf. eine Reihe von Unterss. über jene angestellt, deren Resultat zuerst mitgeteilt wird. Bei der *Wöhler'schen Methode der Verjagung des Eisens im Chlorstrome* und Verbrennung des Kohlenstoffs mit Kupferoxyd stellte sich heraus, dafs nach der Verjagung des Eisens auch ein Teil des Kohlenstoffs sich verflüchtigt. Das für die Verss. angewandte Chlorgas war von HCl, W. und Sauerstoff frei; letzteres wurde dadurch erreicht, dafs das getrocknete und von HCl freie Gas über glühende Holzkohlen, darauf durch Permanganatlsg. u. H_2SO_4, und dann erst über das Eisen geleitet wurde. Wurden zwei Schiffchen mit Proben desselben Stahls in das Rohr gebracht und 7 Stdn. lang im Chlorstrome erhitzt, so enthielt das dem Chlorstrome zugewandte Schiffchen nur 0,11, das andere 0,39% C, während der wirkliche C-Gehalt ein höherer war. Ist das Eisen nur unvollkommen verjagt, so erhält man gleichfalls zu wenig Kohlenstoff. Den richtigen Gehalt an Kohlenstoff würde man bestenfalls nur in einem bestimmten Momente erhalten, wenn eben alles Eisen verflüchtigt ist. Es ist aber wahrscheinlich, dafs, schon ehe dies geschehen ist, ein Teil des Kohlenstoffs sich verflüchtigt hat. Die nach der Chlormethode erhaltenen Zahlen sind in Wirklichkeit immer zu klein.

Die Verss. über die Methode der *Entfernung des Eisens mit Kupferchloridchlorammonium* ergaben, dafs die Rk. in den letzten Stadien sehr langsam verläuft und erst nach vielen Tagen ihr Ende erreicht. Es wird hierbei nicht reiner Kohlenstoff abgeschieden, sondern eine schwach gechlorte organische Substanz. Der Rückstand darf daher nicht mit Kupferoxyd verbrannt werden, sondern mit Bleichromat, weil sonst Chlor in die Kalilauge geht und fälschlich als CO_2 gewogen wird. Schliefst man den Rückstand mit Chromsäure und H_2SO_4 auf, so mufs darauf Rücksicht genommen werden, dafs hierbei Chromoxychlorid entsteht. Hat man zu kurze Zeit aufgeschlossen, so geht bei der nachfolgenden Behandlung mit Säuren Kohlenstoff verloren. Bleibt aber der Rückstand längere Zeit mit der Kupferchloridchlorammoniumlsg. in Berührung, so treten ebenfalls Verluste auf, entweder indem sich die Substanz als solche l. oder indem sich allmählich KW-stoffe bilden. Die höchsten nach der Kupferchloridmethode erhaltenen Werthe sind demnach als die richtigen anzusehen. — Ganz unbrauchbar ist die *Aufschliefsung mit Kupfersulfat.* Auch bei völliger Neutralität der Lsg. des Sulfats entwickeln sich während der Aufschliefsung des Stahls grofse Mengen von KW-stoffen. Es macht hierbei keinen Unterschied aus, ob man den nach der Aufschliefsung des Stahls erhaltenen Rückstand im Verbrennungsrohr verbrennt oder mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert. — Bei der *direkten Verbrennung des Stahls in Chromschwefelsäure* unter gleichzeitigem Zusatz von Kupfersulfat werden höhere Zahlen erhalten, als wenn man den Stahl erst mit Kupfersulfat aufschliefst u. dann die Chromschwefelsäure zusetzt. Es liegt dies daran, dafs die entwickelten KW-stoffe sofort oxydiert werden. Doch sind auch die hierbei erhaltenen Zahlen noch zu niedrig, weil sich anscheinend ein

[1] Als Vff. sind in Berg.-Hüttenm.-Ztg. irrtümlich „JOHN u. PATTINSON" angegeben. Ref.

Teil der KW-stoffe der Verbrennung durch das Chromsäuregemisch entzieht. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Ch. 1893. 313—24. 1/6.) BODLÄNDER.

G. A. Le Roy, *Über die industrielle Bestimmung der Borsäure in den Boronatrocalciten.* 2,5—5 g der feingepulverten Probe werden mit einigen Kubikzentimetern H_2SO_4, die mit dem gleichen Vol. W. verdünnt ist, am Rückflußkühler zersetzt. Ggw. von wenig HCl erleichtert die Zers. Man filtriert nach dem Erkalten, wäscht mit k. angesäuertem W. das Filter aus, neutralisiert das Filtrat mit Natron, um Fe_2O_3 und Al_2O_3 zu fällen, erhitzt zum Kochen, filtriert, säuert mit HCl an, vertreibt die CO_2 durch Kochen, läßt erkalten und füllt mit CO_2-freiem W. auf ein bestimmtes Vol. auf. Die Lsg. enthält freie Borsäure, Alkalisulfate und -chloride.

20 ccm der Lsg. werden in ein auf weißes Papier gestelltes Becherglas gebracht; man stellt daneben ein gleiches Glas mit 20 ccm W., u. vers. beide mit einer gleichen Anzahl Tropfen einer 10%ig. Lsg. von Orange III Poirrier, bis das W. gelborange gefärbt ist. Sodann wird die saure Fl. mit Natronlauge titriert, bis die kirschrote Färbung in eine der Färbung des W. gleichende gelbe umschlägt. Aus der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter NaOH ergiebt sich die Menge der freien HCl. — Weitere 20 ccm derselben Fl. werden in Ggw. von Orange II (β-naphtolbenzolsulfosaures Natrium) bis zum Eintreten einer dunkelroten Färbung mit Natronlauge titriert, wieder unter Benutzung der Vergleichsflüssigkeit. Die Natronlauge muß frei von Carbonaten, Silikaten und Aluminaten sein, welche auf Orange II Poirrier wie die Borate wirken. Man darf nicht mit Kali oder Ammoniak arbeiten. Aus der Differenz der beiden Titrierungen berechnet sich die in der Probe enthaltene Menge Borsäure. (Bull. Soc. ind. de Rouen **21**. 62; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 163—64. 24/6.) PROSKAUER.

G. Favrel, *Maßanalytische Bestimmung der Alkalien in den Alkaliarseniten.* Arsenige Säure reagiert gegen Cochenille neutral und man kann die Alkalien, die an arsenige Säuren gebunden sind, titrieren, indem man so lange $^1/_{10}$-Normalsäure zusetzt, bis Cochenille Neutralität anzeigt. Der Verbrauch an Säuren zeigt die Menge des freien oder an arsenige Säure gebundenen Alkalis. Phenolphtaleïn u. „lösliches Blau" zeigen die Sättigung der Alkalien nicht scharf an. (Bull. Soc. Chim Paris [3.] **9**. 448—49. 20/6. Bordeaux. Fac. de méd.) BODLÄNDER.

R. W. Mahon, *Eine Modifikation der Zinnchlorürmethode für maßanalytische Eisenbestimmung.* Fügt man in Ggw. von Merkurichlorid u. Platinchlorid zu einer Lsg. von Ferrichlorid Zinnchlorür, so geht dieses in Zinnchlorid über, indem das Ferrichlorid in das Ferrosalz verwandelt wird. Erst wenn alles Ferrichlorid reduziert ist, wird Merkuri- und Platinchlorid reduziert, und das Auftreten des durch Quecksilber und Platin dunkel gefärbten Nds. von Merkurochlorid zeigt das Ende der Reduktion des Ferrichlorids scharf an. Die *Indikatorflüssigkeit* enthält im Liter 0,05 g *Platin* als *Chlorid* u. 34,0 g *Merkurichlorid*. Ein gewisser Säureüberschuß — 20—40 ccm HCl, D. 1,2, in 125 ccm der zu titrierenden Lsg. — muß vorhanden sein, u. die Titration muß in der bis nahe zum Kochen erhitzten Eisenlsg. vorgenommen werden. Die Zinnchlorürlsg. wird mit Eisen gestellt und muß vor Oxydation geschützt aufbewahrt werden. Man l. 1 g des Erzes in 20 ccm HCl, D. 1,20, unter Erwärmung, fügt 0,3 g Kaliumchlorat hinzu, erwärmt einige Minuten, verdünnt auf höchstens 40 ccm, filtriert, wäscht, giebt 20—30 ccm HCl, D. 1,2, und 15 ccm Indikatorflüssigkeit hinzu, kocht zur Verjagung des Chlors und titriert mit einer Zinnchlorürlsg., von der 1 ccm 0,01 g Eisen entspricht. 0,2 ccm eines Überschusses dieser Lsg. rufen in 175—200 ccm Lsg. den leicht erkennbaren dunklen Nd. hervor, der das Ende der Rk. anzeigt. (Amer. Chem. J. **15**. 360—62. Mai. SPARROW's Point. Maryland.) BODLÄNDER.

Wedding, *Quantitative Abscheidung des Eisens aus Metallsalzlösungen nach dem*

Rothe'schen Verfahren. Zur Ausführung des **92.** II. 554 beschriebenen Verf. l. man nach Angabe des Vf. 5 g Eisen in 25—30 ccm HCl, D. 1,12, dampft ab, macht Kieselsäure unl., filtriert, oxydiert das Eisenchlorür in dem 70—80 ccm betragenden Filtrat nach Zusatz von 10—15 ccm HCl mit 2,5 ccm HNO_3, D. 1,4, dampft die oxydierte Lsg. auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Ausscheidung basischen Eisenchlorids (eines braunen Randes) ein, versetzt mit 10 ccm HCl, D. 1,1—1,105, erwärmt, bis sich alle basischen Eisensalze gelöst haben, unter Verhinderung eines Entweichens von Salzsäuredämpfen durch ein aufgedecktes Uhrglas und schüttelt die Lsg. zur Ausziehung von Eisenchlorid in einem Apparat, der von C. Richter, Berlin, Moabit, Calvinstr. 48 zu beziehen ist. — Das Verf. kann auch technisch zur Reindarstellung eisenhaltiger Prodd. dienen. (Verh. Beförd. Gewerbfl. [10/4.*] 1893. 84—93; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **52.** 199. 16/6.) Bodländer.

John Parry und **J. Jas. Morgan**, *Die Analyse von Eisen und Stahl.* (Forts. zu S. 155.) Die Vff. besprechen die Bestimmung von Mangan, Arsen, Chrom, Phosphor, Calcium, Magnesium, Aluminium und Nickel. (Industries; Chem. News **67.** 295—96 u. 307—8.) Bodländer.

F. G. Wiechmann, *Eisen und Aluminium in Knochenkohle; ihre quantitative Bestimmung.* Der Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde wurde nach drei Methoden bestimmt. Bei der *Essigsäuremethode* beruht die Trennung vom Kalk auf der Unlöslichkeit des Eisen- und Thonerdephosphats in Essigsäure und der Löslichkeit des Calciumphosphats. Diese Methode gab die schlechtesten (zu niedrige) Resultate, weil Aluminiumphosphat etwas in überschüssiger Essigsäure l. ist, weil etwas Kalkphosphat mitgerissen wird und weil man für die Umrechnung der gemischten Phosphate in Oxyde das Verhältnis von Thonerde zu Eisenoxyd kennen müfste. Bessere, aber immer noch zu niedrige Zahlen wurden nach der *Glaser'schen Methode* (**90.** I. 296) erhalten, bei welcher der Kalk aus alkoh. Lsg. als Gips gefällt wird und im Filtrat Eisen- und Thonerde als Phosphate ausgeschieden werden. Hier wird der Fehler hauptsächlich durch die Unsicherheit der Berechnung der Oxyde aus den Phosphaten herbeigeführt. Die besten Ergebnisse hatte eine *Kombination der Glaser'schen mit der Stutzer'schen Methode* (**90.** I. 351), die zuerst von Jones (**90.** I. 730) vorgeschlagen worden ist. Hierbei werden die nach Glaser abgeschiedenen gemischten Phosphate in Molybdänsäure gebracht, von dem Phosphorammoniummolybdat abfiltriert und aus dem Filtrat werden die Oxyde durch Ammoniak gefällt und durch Lsg. in HCl und erneute Fällung mit NH_3 gereinigt, dann geglüht und gewogen. (Science; Chem. News **67.** 311—12. 30/6. New York.) Bodländer.

Adolphe Carnot, *Oxydimetrische Bestimmung des Mangans.* Will man das Mangan aus der Menge des disponiblen Sauerstoffs bestimmen, so mufs eine genau bestimmte Oxydationsstufe des Metalles vorliegen. Vf. untersucht daher die Wege, auf denen man zu einem genau bekannten Oxyd gelangen kann. 1. Starkes Glühen bei Luftzutritt bildet aus allen Oxyden eine Verb., deren Formel fast genau Mn_3O_4 ist. Verschiedene Umstände, namentlich Berührung mit reduzierenden Substanzen und Ggw. von starken Basen können aber die Zus. verändern. Aufserdem wird die Bestimmung wenig genau, weil man aus 1 At. O auf 3 At. Mn umzurechnen hat. 2. Bei der Lsg. in Salpetersäure, Verdampfung und Erhitzung des Rückstandes bis zum Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure erhält man ein schwarzes Oxyd, das man gewöhnlich als Dioxyd ansieht, dessen Zus. aber weit von MnO_2 entfernt ist. Man nähert sich dieser Zus., wenn man die Operation zwei- bis dreimal wiederholt, trotzdem bleibt aber der Oxydationsgrad unbestimmt. 3. Löst man ein Manganoxyd in konz. Salpetersäure und behandelt man die warme Lsg. mit chlorsaurem Kali, so erhält man einen schwarzen Rückstand von der Zus. MnO_2. Die anderen Metalle sind im allgemeinen gelöst, dagegen ist das ganze Eisen nicht auf das erste

Mal entfernt. Der in Salpetersäure unl. Rückstand kann in dieser Säure sehr leicht mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd gelöst werden. Durch Verdampfung u. erneutem Zusatz von konz. Salpetersäure und K-Chlorat kann man zu einem Produkt gelangen, das nur Spuren von Eisen und das Mangan als MnO_2 enthält.

4. Sicherer ist noch die Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak. Man gießt eine hinreichende Menge des Superoxyds in die Manganlsg., übersättigt mit Ammoniak und bringt einige Minuten zum Kochen. Dabei erhält man einen dunkelbraunen Nd., der genau Mn_6O_{11} oder $5MnO_2 . MnO$ ist, 6Mn entsprechen genau 5 disponiblem Sauerstoff. Ggw. von Ammoniaksalzen erschwert etwas die Bildung von Mn_6O_{11}, indes kann dieser schädliche Einfluß durch einen größeren Überschuß von Superoxyd beseitigt werden.

Erfolgt die Fällung des Mn in Ggw. von Salzen des Cu, Zn, Ni oder Co, so bleibt eine kleine Menge dieser Metalle bei dem Mangan, mit dem dieselben Manganite bilden, vergleichbar mit dem Manganmanganit $5MnO_2.MnO$. Durch wiederholte Auflösung in Salpetersäure u. Fällung mit H_2O_2 kann man aber diese fremden Metalle beseitigen. Das Eisenoxyd, das das Mn bei der Fällung begleitet und dadurch die gewichtsanalytische Bestimmung verhindert, stört die Genauigkeit der volumetrischen Bestimmung nicht, so lange es nicht vorherrscht. Ist mehr Eisen als Mangan vorhanden, so wird die Bestimmung weniger gut. Man muß alsdann den größten Teil des Fe, wie unter 3 angegeben ist, entfernen.

5. Man kann das Mn als Superoxyd auch durch Brom und Ammoniak in der Kälte fällen, indem man das Brom längere Zeit auf die fast neutrale Lsg. einwirken läßt. Das Mn scheidet sich als Mn_6O_{11} ab. Ehe man aber den Nd. der oxydimetrischen Bestimmung unterwirft, ist es notwendig, ihn gut mit sd. W. auszuwaschen. Diese Methode ist weniger zu empfehlen als die vorhin erwähnte. (C. r. **116**. 1375—78. [12/6.*].) SACHSSE.

Thomas Moore, *Untersuchung von Zinnerz.* Die Hauptmenge der fremden Metalle kann man aus Zinnstein durch Behandlung mit Königswasser entfernen; Zinn geht nicht in die Lsg. über. Zur Reduktion des Zinnsteins erhitzt man denselben mit Zinkstaub in der Muffel, bis keine Dämpfe von Zink mehr entweichen. Das mit Zinkoxyd vermischte metallische Zinn l. man in einer CO_2-Atmosphäre in HCl, fügt zu der h. Fl. eine Lsg. von Eisenchlorid, läßt abkühlen, filtriert von dem Rückstande, welcher von Zinn frei ist, und titriert das aus dem Zinnchlorür entstandene Eisenchlorür nach der Methode von WINCKLER mit Kupferchlorür und Rhodankalium als Indikator. Hat man im Laufe der Analyse das Zinn in Form des Chlorids erhalten, so reduziert man es durch Kochen der salzsauren Lsg. mit Blei, gießt die Fl. in überschüssige Eisenchloridlsg., wäscht vom ungelösten Blei und vom Chlorblei durch Dekantieren und titriert mit Kupferchlorür. Beleganalysen werden nicht mitgeteilt; doch sollen die Resultate befriedigend sein u. in einer Stunde erhalten werden können. (Chem. News **67**. 267—68. 9/6. Numea, Neu-Caledonien.) BODLÄNDER.

Alexander, *Volumetrische Bestimmung des Bleies.* Ammoniummolybdat verursacht in einer Bleilsg. einen Nd. von Bleimolybdat, der in Essigsäure unl. ist. Nach Ausfällung des Bleies wird der Überschuß von Molybdat durch eine Tüpfelprobe mit Tanninlsg. nachgewiesen, welche sich damit gelb färbt. Man l. $^1/_2$—1 g in HNO_3 unter Zusatz von H_2SO_4, erhitzt bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen, läßt abkühlen, verd. mit k. W., erhitzt, filtriert die l. Sulfate ab, wäscht mit verd. H_2SO_4, l. den Nd. in h. Ammoniumacetat, säuert die Lsg. mit Essigsäure an, verd. mit h. W. auf 250 ccm, kocht und läßt aus der Bürette die titrierte Molybdatlsg. zufließen, bis alles Blei niedergeschlagen ist. Die Molybdatlsg. stellt man durch Auflösen von 9 g Ammoniummolybdat in 1 l W. dar und klärt, wenn nötig, durch Zusatz von einigen Tropfen NH_3. Die Indikatorfl. wird aus 1 Teil Tannin und 300 Teilen W. bereitet.

Die Bleibestimmung ist in einer halben Stunde beendet. (Engin. and Min. Journ. **55**. Nr. 13; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **52**. 201—2. 16/6.) BODLÄNDER.

Lee K. Frankel, *Der Nachweis von Blei im Harn.* Elektrolysiert man Harn, dem Bleinitrat und HNO_3 zugesetzt worden ist, so scheidet sich an der Anode kein Bleisuperoxyd aus u. an der Kathode nur eine Spur metallischen Bleies. Fügt man zum Harn nur Bleinitrat und keine HNO_3, so setzt sich das Blei an der Kathode schwammig ab; am positiven Pol scheidet sich kein Bleisuperoxyd aus. Wenn man aber nicht Bleinitrat zusetzt, sondern einen menschlichen bleihaltigen Harn benutzt, der von Patienten stammt, die an Bleivergiftung erkrankt sind, so kann durch direkte Elektrolyse des Harns ohne Einschaltung eines Diaphragmas zwischen dem Harn u. der am positiven Pol befindlichen verd. H_2SO_4 (vgl. LEHMANN Ztschr. physiol. Chem. **6**. 1) Blei weder am positiven, noch am negativen Pol nachgewiesen werden, wie lange man auch den Strom einwirken läfst, und wie stark derselbe auch ist. Das Blei, welches durch den Organismus gegangen ist, mufs sich also im Harn in einer besonderen organischen Verb. befinden, die elektrolytisch nicht zerlegbar ist. Um das Blei nachzuweisen, ist es nötig, die organische Substanz durch HCl u. Kaliumchlorat zu zerstören u. dann H_2S einzuleiten. Elektrolyse nach Zerstörung der organischen Substanz führt auch zum Ziele, ist aber umständlicher, als H_2S Fällung. (Therapeutic Gazette; Chem. News **68**. 5. 7/7.) BODLÄNDER.

P. Jannasch und **W. Remmler**, *Über quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrome.* IV. *Trennung des Bleies von Zinn und Antimon* (vgl. **92**. I. 651). In dem aus schwer schmelzbarem Kaliglase hergestellten Röhrchen (Fig. 32) schmilzt man die Substanzen mit 6—10 Tln. Schwefel in durch Glycerin u. $CaCl_2$ getrocknetem H_2S-Strom u. leitet dann Br-Dampf über.

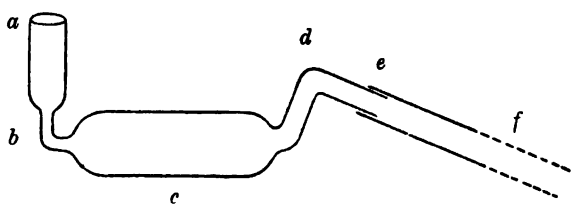


Fig. 32.

So gelingt es zwar nicht, Zinn oder Zinnoxyd zu sulfurieren, wohl aber, wenn dem Schwefel 10—15% J zugesetzt werden. Phosphorzusatz ist nicht anwendbar; wie bei Sn, ist auch bei Sb der Zusatz von J empfehlenswert.

Mafse des Gefäfses: *ab* 57 mm lang, 12—14 lichte Weite; *c* 15—20 ccm Inhalt, *df* 145—150 mm; bei *e* ein Glasschliff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1422—25. 26/6. [7/6.].) WAGNER.

P. Jannasch, *Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.* IV. (Vgl. **92**. I. 337.) I. Trennung von Blei u. Silber. Man fällt aus der salpetersauren Lsg. nach Zusatz von konz. HNO_3 $Pb(OH)_4$ mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd u. setzt dann kaltgesättigte Ammoncarbonatlsg. zu. Angewandt je 0,5 g Nitrat, 50 ccm W., 2 ccm HNO_3, 15—20 ccm 2%iges H_2O_2 mit 15 ccm konz. NH_3 u. 5 ccm Ammoncarbonat. Man wäscht mit Ammoniakwasser, dann mit W., l. in HNO_3 und fällt mit H_2SO_4 u. A. als Sulfat. Im Filtrat wird das NH_3 verdampft, mit HNO_3 versetzt u. filtriert. Hierbei vorgefundene unl. Ag-Verbb. müssen durch folgeweise Behandlung mit NH_3, sd. W. und heifser verd. HNO_3 gel. u. mit dem Filtrat vereinigt werden. Dann fällt man Ag wie gewöhnlich.

Der Nd. von Bleisuperoxydhydrat kann auch durch Glühen im Pt-Tiegel direkt in Oxyd übergeführt werden. Das Filter wird feucht in den Filter gebracht, der Tiegel in einem kleinen Luftbade erhitzt und die Veraschung, wenn nötig, im Sauerstoffstrome vollendet. Schliefslich wird das PbO nochmals im Tiegel mit HNO_3 oxydiert. II. Trennunng von Ag und Br. Sie geschieht ganz wie die von Ag und Pb, ein Zusatz von Ammoncarbonat ist nicht nötig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1496—99. 26/6. [12/6.].) WAGNER.

P. Jannasch, *Über die Trennung von Blei und Silber in ammoniakalischer Lösung durch Chromsäure.* Je 0,5—0,6 g Nitrat l. man in 100 Tln. W., fügt 2 ccm konz. HNO_3 zu, fällt in Porzellanschale kochend, mit kochender, annähernd berechneter Menge von 10%iger $K_2Cr_2O_7$-Lsg. u. setzt 15 ccm NH_3 (1 : 3) zu. Nach dem Erkalten wird rasch filtriert und erst mit ammoniakalischem, dann mit reinem W. ausgewaschen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1500. 26/6. [12/6.].) WAGNER.

Neumann Wender, *Die Furfurolreaktionen der Alkaloïde.* Die Rkk., welche mehrere Alkaloïde mit Zucker u. H_2SO_4 geben, sind vielleicht auf Rkk. des aus dem Zucker entstandenen Furfurols zurückzuführen, da UDRANSKY (**88**. 688. 868) gezeigt hat, dafs die PETTENKOFER'sche Rk. auf Gallensäuren von Furfurol herrührt. Der Vf. prüfte deshalb das Verhalten von Atropin, Aconitin, Brucin, Colchicin, Strychnin, Morphin, Codein, Veratrin, Sabadillin, Papaverin, Digitalin, Chinin, Coniïn u. Nikotin gegen eine Lsg. von Furfurol in konz. H_2SO_4. Nur *Veratrin* und *Sabadillin* gaben charakteristische Rkk. Schon eine Spur Veratrin giebt mit drei Tropfen Furfurolschwefelsäure beim Verreiben mit dem Glasstabe eine anfangs gelbgrüne, dann olivengrüne Mischung, die am Rande sich schön blau färbt und nach einigen Minuten erst saftgrün, dann prachtvoll blau wird. Beim Erwärmen der Mischung färbt sie sich zuerst am Rande blau, nach innen zu grasgrün, während die heifsesten Stellen sich purpurviolett färben, bis nach einigen Minuten die ganze Mischung purpurviolett wird. Die geringste Menge W. oder freies Alkali entfärbt die Fl. Sabadillin giebt eine ähnliche Rk., aber die Farben sind minder rein u. feurig. Wendet man statt H_2SO_4 andere Säuren an, so tritt die Färbung nicht ein. Von Kohlehydraten geben nur Rohrzucker, Inulin u. Lävulose mit konz. H_2SO_4 so viel Furfurol, dafs bei Mischung mit Veratrin die beschriebene Rk. eintritt. (Chem.-Ztg. **17**. 950—51. 5/7. Czernowitz Lab. d. landw. Lehranst.) BODLÄNDER.

J. E. de Vrij, *Über die Prüfung des Chinins.* Vf. hat durch eine Reihe Analysen konstatiert, dafs die Ammoniakprobe der Ph. Neerl. doch empfindlicher ist, als seine Chromatprobe. Dagegen ist erstere viel zeitraubender und erfordert ein sehr minutiöses Arbeiten. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 163—66.) MUHLERT.

Lindeman und **Motteu**, *Über eine neue Methode des Nachweises der Alkaloide, des Saccharins und der Salicylsäure.* Die Verteilung eines Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln vollzieht sich ebenso vollständig, wenn die Flüssigkeiten übereinander geschichtet werden, als wenn sie miteinander geschüttelt werden. Auch wenn man zwischen die Fll. eine Membran einschaltet, findet Verteilung nach dem Gesetz von BERTHELOT und JUNGFLEISCH (vgl. auch NERNST, **91**. II. 406) statt, und nur die Zeit ist etwas länger, die bis zum Eintritt des Gleichgewichtes vergeht. Es wurde dies durch qualitative Verss. mit Jodwasser einerseits, Ä., Amylalkohol, Chlf., Bzl. andererseits festgestellt; aufserdem durch quantitative über die Verteilung von Bernsteinsäure zwischen W. und Ä. Durch Überschichten von Fll. oder Gemischen von Fll. und festen Körpern über Chlf. konnten Strychnin, Morphin, Chinin, Saccharin u. Salicylsäure in Wein, Bier, Milch, Mageninhalt, Fleisch, Harn etc. nachgewiesen werden. Diese Methode des Nachweises ist leicht auszuführen, gestattet, mehrere Proben gleichzeitig zu untersuchen, vermeidet das Auftreten von Emulsionen und er-

leichtert wegen der geringeren Menge an Verunreinigungen die Reindarstellung des extrahierten Körpers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 441—46. 20/6.) BODLÄNDER.

Holzner, *Bemerkungen zu den Reduktionsgleichungen der Maltose und Dextrose* (Seite 166). Verfasser kann sich mit den Gleichungen LUFF's nicht einverstanden erklären. Die von LUFF angegebene Tabelle giebt Unterschiede von +1,1 u. 1,6 mg; diese sind also zu groſs, und nehmen im Werte mit einer einzigen Ausnahme zuerst stetig zu und dann ab. Eine der aufgestellten Gleichungen entspreche in keiner Hinsicht den mathematischen Anforderungen. Sollte nur eine Formel zur Berechnung von Näherungswerten angegeben werden, so würde z. B. $y = 1{,}124x + 0{,}0021$ Werte liefern, welche mit den durch Verss. ermittelten Zahlen besser übereinstimmen, als die nach der Kurvengleichung berechneten. Sollte aber verlangt werden, daſs die Gleichung die Form $y = ax + bx^2$ haben müsse, so würde sich z. B. $y = 1{,}16421x - 0{,}14286x^2$ wahrscheinlich besser eignen, als die von LUFF angegebene Gleichung. — Die zweite von LUFF berechnete Gleichung für die durch wechselnde Mengen von Dextrose ausgefällten Kupferquantitäten schlieſst sich zwar besser an die von WEIN ermittelten Zahlen an, entspricht aber ebenfalls der Anforderung nicht, daſs sie den Grenzwert anzeigt, bei welchem trotz geringer Mengen vorhandener Dextrose $y = 0$ bleibt. (Z. ges. Brauw. **16**. 212—13.) PROSKAUER.

Th. Wetzke, *Alkohol- und Extraktbestimmung in gehaltreichen Weinen.* Aus einer Anzahl Weinanalysen Vfs. geht folgendes hervor: Die Bestimmung des A. nach der HAGER'schen Differenzmethode fällt durchgehends zu niedrig aus und ist daher zu verwerfen. Die Extraktsbestimmung durch D. des entgeisteten Weines mit Hilfe der SCHULTZE'schen Tabellen giebt gute Resultate, während nach SKALWEIT für dünnere Weine die HAGER'schen Tabellen richtigere Werte liefern. Bei der gewichtsanalytischen Extraktbestimmung ist die Sandmethode zu verwerfen, was auch von anderer Seite bestätigt ist. (Chem.-Ztg. **17**. 836.) MUHLERT.

Kulisch, *Zur Anwendung der einfachen Apparate für die Alkohol- und Extraktbestimmung im Weine.* Die Ebullioskope von MALLIGAND-HONDART in Paris geben für den Gehalt an A. in Weinen rasche und ziemlich genaue Ergebnisse; Differenzen von 0,1—0,2% haben für den Praktiker, für welchen die Apparate bestimmt sind, keine Bedeutung. Die Taschenapparate zur Bestimmung des A. von ABELOUS & Co. dagegen, sowie das Önobarometer HONDART zur Extraktbestimmung haben wenig Wert. (Weinb. u. Weinh. 1892. Beilage 43. 531; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **7**. 456.) PROSKAUER.

Homeyer, *Über Kreosotbestimmung in Pillen.* Vf. verreibt die Pillen zu einem feinen Pulver und extrahiert 25—30 g davon mit 100—120 g Ä., der mit Oxalsäure gesättigt ist. Dieselbe zerlegt die meist vorhandenen Verbb. des Kreosots mit Alkk. oder Magnesia. Die Ä.-Auszüge werden dann mit etwas trockenem, reinem Dicarbonat geschüttelt, bis alle Oxals. entfernt ist, auf etwa 10 ccm abdestilliert u. im Vakuum oder über Schwefels. bis zur Gewichtskonstanz bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen. Es ist dies nötig, da schon bei 50° Kreosot nicht unerheblich flüchtig ist. (Pharm. Ztg. **38**. 376—77. Frankfurt.) MUHLERT.

Hittcher, *Die verschiedenen Milchuntersuchungsmethoden und ihre Verwendung für die Praxis.* Die Ermittelung von D., des Fettgehaltes, der Trockensubstanz u. die D. der letzteren nach der FLEISCHMANN'schen Formel, ferner des Gehaltes der Milch an fettfreier Trockensubstanz, u. der prozentige Fettgehalt der Trockensubstanz selbst verschafft einen klaren Einblick in die Zus. der zu prüfenden Milch, wie ihn besser nur allein die vollständige chem. Analyse gewährt, die in der Molkereipraxis nicht durchführbar ist. Die beste Senkwage für die Bestimmung von D. ist das

nach SOXHLET'scher Angabe konstruierte Laktodensimeter. Das Cremometer in Gemeinschaft mit dieser Senkwage vermag immerhin Aufschluſs darüber zu geben, ob Milch entrahmt wurde oder nicht. Vf. geht dann auf die Unzulänglichkeit der laktobutyrometrischen Fettbestimmung ein, wogegen das aräometrische Verf. von SOXHLET unter Beachtung der darüber von vielen Seiten berichteten Cautelen sichere Resultate liefert. Ein anderer bewährter Fettbestimmungsapparat ist das Laktokrit, auf dessen Anwendungsweise, ebenfalls unter Berücksichtigung der in neuerer Zeit angebrachten Verbesserungen, Vf. sehr genau eingeht. Zugleich werden die Vorzüge und Nachteile, welche die beiden letzterwähnten Verfahren besitzen, gegen einander gehalten. In Molkereien, wo eine sehr groſse Anzahl von Fettbestimmungen in kurzer Zeit ausgeführt werden sollen, wird man mit dem Handlaktokrit infolge des höheren Anlagekapitals teurer arbeiten, als mit dem Dampflaktokrit; die Mehrkosten werden aber um so weniger ins Gewicht fallen, je gröſser die Anzahl der auszuführenden Unterss. wird. Ist die Zahl derselben eine geringe, so dürfte man sich wohl für die SOXHLET'sche Methode entscheiden. Der Hauptvorteil, den das Laktokrit dem letzterwähnten Verf. gegenüber aufweist, ist seine gröſsere Leistungsfähigkeit. Andere Verff., wie die Acidbutyrometrie von GERBER (**93**. I. 233), der Apparat von BABCOCK (**90**. II. 723), der Milchwertmesser von THÖRNER (**92**. II. 187. 429), das LINDSTRÖM'sche Butyrometer, das nach Verss., die Vf. zusammen mit WISKIRCHEN ausgeführt hat, sehr wenig übereinstimmende Resultate liefert, haben sich teils wenig in den Molkereien eingebürgert, teils haben dieselben den an sie gestellten Anforderungen nicht entsprochen. Die Konservierungsmethode der Milch mit Kaliumdichromat, die es ermöglichen soll, die Unters. auf Wochen hinauszuschieben (**92**. II. 944), bedeutet im Hinblick darauf, daſs die Unters. der Milch wesentlich vereinfacht wird, einen Fortschritt. Die höchste Differenz im Fettgehalte erreichte eine so konservierte Milch, im Vergleich zur nämlichen frischen, im Januar 1893 mit 0,128% Fett; in der Mehrzahl der Fälle waren die Unterschiede etwas gröſser als 0,05%, eine Genauigkeit, die für manche Molkereien genügen dürfte. Das Verf. hat aber auch seine Schattenseiten. So z. B. ist die Entnahme der notwendigen geringen Mengen Milch bei Lage des Bezahlungsmodus nach Fettgehalt mit Schwierigkeiten verbunden, und dann ist die Entnahme der richtigen Durchschnittsprobe am Ende des Monats ebenfalls nicht leicht, da die Milch einen zähen Rahm absetzt, dessen gleichmäſsige Verteilung sich nicht leicht bewerkstelligen läſst. In den Händen des Chemikers ist das Verf. allenfalls brauchbar. (Milch-Ztg. **22**. 319—22. 339—41. [28/4.*] Vers. d. Molkereibeamten-Ver. Königsberg.) PROSKAUER.

L. Delaye, *Studien über die Analyse und die mikroskopische Prüfung von Mehl.* Nach den neueren belgischen Bestimmungen sind die Müller verpflichtet, das Mehl während des Mahlprozesses von allen Verunreinigungen möglichst zu befreien; ein Mehl darf nicht mehr als 18% Feuchtigkeit, 1% Mineralstoffe und muſs wenigstens 8,5% trockenen Kleber enthalten.

Um die Feuchtigkeit zu bestimmen, trocknet man das Mehl bei 100° C.; dieselbe Portion kann zur Aschenbestimmung dienen, die man in der Weise ausführt, daſs man das Mehl verkohlt, die Kohle mit W. auszieht und für sich verbrennt. Die weiteren Operationen sind die bekannten. Zur Kleberbestimmung rührt man 30 g Mehl mit 15 g W. an und überläſst das Gemisch 3 Stdn. der Ruhe. Die Stärke wird durch ein Seihetuch entfernt, und der zurückbleibende Kleber bei 110—120° getrocknet. Auſser den bereits bekannten Anforderungen an ein gutes Mehl stellt Vf. auch noch die auf, daſs es frei von NH_3 und den Zersetzungsprodd. N-haltiger Stoffe sein soll. Für den Nachweis von Mineralstoffen wird die Chloroformprobe empfohlen. Vf. bespricht auſserdem die Auffindung von Parasiten, und geht dann zu den Vereinigungen mit Unkrautsamen über; hierbei giebt er eine Zusammen-

stellung der bisher veröffentlichten Methoden zum Nachweise von Mutterkorn, für welches sowohl das chem. Verf. von HOFFMANN, als auch die mkr. Prüfung empfohlen wird. (Forts. folgt.) (Rev. intern. falsific. **6**. 173—75. 15/6. Lüttich.) PROSKAUER.

E. Laves, *Über die Verwendung von Bariumhydroxyd in der Butteranalyse.* Um die von KÖNIG und HART (**91**. II. 235) angegebene Methode der Bestimmung der l. Barytsalze der in der Butter enthaltenen Fettsäuren genauer und einfacher zu machen, l. man ca. 5,0 g Fett in 60 ccm reinem A., giebt 7,0 g reinen Ätzbaryt hinzu und erhitzt $^3/_4$ Stunden am Rückflufskühler zum Kochen, giebt dann 50 ccm warmes Wasser hinzu, kocht $^1/_4$ Stunde, setzt darauf 190 ccm warmes W. hinzu, kocht auf, läfst halb erkalten, leitet CO_2 durch, filtriert, leitet wieder CO_2 durch, kocht 5 Min. lebhaft am Rückflufskühler, kühlt auf 20°, leitet CO_2-freie Luft hindurch und filtriert. Im Filtrat befinden sich die wasserlöslichen fettsauren Barytsalze neben etwas Bariumcarbonat. In 50 ccm des Filtrates bestimmt man annähernd das Barium durch Titration mit H_2SO_4 und Tropaeolin 00, welches nur durch überschüssige H_2SO_4, nicht aber durch Fettsäuren rotbraune Farbe mit blauvioletter Fluoreszenz annimmt. Die genaue Barytbestimmung erfolgt durch Titration weiterer 50 ccm mit Kaliumdichromatlsg. nach Zusatz von 30 ccm A. u. 3 ccm einer Mischung, die 1% Natriumacetat und 20% Essigsäure enthält. Die Endreaktion erfolgt hier durch Tüpfelprobe auf Tetramethyl-p-phenylendiaminpapier, welches bei Überschufs von Dichromat blau gefärbt wird. Man berechnet aus dem Verbrauch an der mit Chlorbariumlsg. eingestellten Dichromatlsg. den Gehalt an Barium in 50 ccm und daraus durch Multiplikation mit 6 in der 300 ccm betragenden Gesamtflüssigkeit. Von der gefundenen Menge Barium zieht man 0,014 g für das in 300 ccm enthaltene Bariumcarbonat ab, berechnet den Bariumgehalt auf eine Einwage von genau 5,0 g Fett und erfährt so die *Barytzahl* des Butterfettes.

Nach Unterss. mehrerer Sorten reinen Butterfettes schwankt die Barytzahl zwischen 149 und 252, also um 68%, die WOLLNY'sche Zahl derselben Buttersorten schwankt von 21,1—29,1, also nur um 40%. Es ist demnach die Bestimmung der Barytzahl kein Vorteil gegenüber der Bestimmung der WOLLNY'schen Zahl (vgl. KREIS und BALDIN, **92**. I. 1005). Dagegen übertrifft die Barytmethode die übrigen quantitativen Butterfettbestimmungen an Genauigkeit u. die meisten derselben durch schnelle und bequeme Ausführbarkeit. (Arch. der Pharm. **231**. 356—66. 29/5. Strafsburg i. E.) BODLÄNDER.

John Boyd Kinnear, *Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in der Milch.* Um die Bestimmung schnell auszuführen, wägt man auf einem Uhrglas etwa 1 g Milch ab, dampft dieselbe zur Trockne, wägt und bestimmt den Fettgehalt entweder nach FLEISCHMANN's Tabellen aus D. der Milch u. aus der Trockensubstanz oder man erhitzt letztere mit wenig Ä. in einem mit Glasstopfen versehenen Wägeröhrchen, wägt, gieſst einen Teil des Ä. in ein Uhrglas, wägt wieder und erfährt so, wieviel von der äther. Fettlsg. auf das Uhrglas gebracht worden ist. Den Ä. auf dem Uhrglas verdampft man, bestimmt das zurückbleibende Fett durch Wägung und berechnet den Fettgehalt der Milch unter Berücksichtigung der im Wägegläschen zurückgebliebenen Lsg. (Chem. News **68**. 1—2. 7/7.) BODLÄNDER.

E. Laves, *Über quantitative und qualitative Zuckerbestimmungen mittels Phenylhydrazin.* Wenn man zur Überführung der im *Harn* enthaltenen *Glykose* in Osazon nur die theoretische Menge Phenylhydrazin — 3 Mol. — anwendet, erhält man nur geringe Mengen an Osazon. Es ist notwendig, einen grofsen Überschufs an Phenylhydrazin und an freier Essigsäure zu der Zuckerlsg. zu setzen, $1^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade zu erwärmen u. auf 20° abzukühlen. Bei Ggw. kleiner Mengen Glykose empfiehlt es sich, das 20-fache der Glykose an freiem Phenylhydrazin u. das 30-fache

an Eg. zu benutzen. Für die Löslichkeit des Osazons sind Korrekturen anzubringen. Es lösen je 100 ccm:

		Essigsäure von 20°				
W. v. 100%	W. v. 20°	2%	3%	4%	5%	10%ig. schwach saurer A.
0,01	0,0042	0,007	0,0145	0,022	0,031	0,0075 g Osazon.

Ist sehr wenig Glykose im Harn enthalten, so muſs man demselben noch mehr Phenylhydrazin und Eg. zusetzen, bei weniger als 0,2% muſs man durch Bleiacetat die Eiweiſskörper ausfällen, filtrieren und einengen, ehe man Phenylhydrazin und Eg. zusetzt. Ist viel Glykose vorhanden, so genügt ein geringerer Überschuſs an beiden Reagenzien. Die Bildung des Osazons zur Zuckerbestimmung im Harn eignet sich besonders bei Harn mit geringem Zuckergehalt oder bei Ggw. organischer Verbb., welche die Zuckerbestimmung nach FEHLING stören. — Um das Osazon zu reinigen, l. man es in A., filtriert, verdampft die Hauptmenge des A. und versetzt mit W., wobei sich das Osazon wieder ausscheidet. Die Wägung des Osazons erfolgt auf tariertem Filter. F. des Präparates darf nur wenig unter 204° sinken. (Arch. der Pharm. **231**. 366—72. 29/5. Straſsburg i. E.) BODLÄNDER.

G. Fleury, *Gerbsäurebestimmung.* Man setzt gewogene Mengen gekochtes und getrocknetes Eiweiſs, welches mit Weinsäure ausgekocht und schwach sauer gemacht ist, zu der Lsg., so daſs auf 1 Teil Gerbsäuren 7—8 Teile Eiweiſs kommen. Man kocht mit der Lsg., sammelt den Nd., trocknet und wägt ihn und erhält aus der Gewichtszunahme die Gerbsäuren. Die Methode liefert gute Resultate bei der Analyse von Wein u. von Pflanzenteilen, sie ist aber für die Unters. der Galläpfel ungeeignet, da deren Gerbsäuren langsam und unvollkommen von Eiweiſs gefällt werden. Ob alle Gerbsäure der Lsg. entzogen ist, erkennt man durch Zusatz von Eisenchlorid. (Journ. de pharmacie d'Anvers 1892. 252; Repert. Pharm. **4**. 43. 10/6.) BODL.

Cannepin und **van Eijk**, *Untersuchung über die Bestimmung des Morphins im Opium.* Bei der üblichen Bestimmungsart erleidet man Verluste dadurch, daſs Morphium zum Teil in der Lsg., aus der man es fällt, gel. bleibt, daſs ferner beim Auswaschen Morphin in Lsg. geht, und daſs bei der Behandlung mit Kalk bei Benutzung von zu wenig W. ein Teil des Morphins nicht extrahiert wird. Das Defizit an Morphin beträgt bei Unters. von 100 g Opium 0,75—1,70 g infolge des ersten, 0,25—0,65 g infolge des zweiten und 0,30—0,40 g infolge des dritten Fehlers. Um genaue Bestimmung vorzunehmen, verwendet man zur Extraktion des Opiums 100 ccm einer Lsg., die 0,805 g salzsaures Morphin im Liter enthält, wodurch der Fehler kompensiert wird, der durch die unvollständige Fällung des Morphins verursacht ist. Man zerreibt 10 g Opium mit 4 g gelöschtem Kalk unter allmählicher Zufügung der 100 ccm, filtriert, bestimmt in 20 ccm des Filtrats den Trockenrückstand, wägt von dem übrigen Filtrat etwa 52 g ab (50 g + dem Gewicht der aus 5 g Opium gelösten Trockensubstanz) und fügt zu der Fl. 10 ccm Ä. Der Ätherzusatz erleichtert die Fällung des Morphins, da dieses leichter in die krystallinische Form übergeht, er vermehrt die Löslichkeit der fremden Alkaloide und verhindert, daſs diese mit ausfallen, u. er vermindert die Löslichkeit des Morphins. Zur Ausfällung des Morphins fügt man 0,5 g Chlorammonium, welches von Carbonat frei ist, dazu, läſst 2 Stdn. absetzen, filtriert durch ein tariertes Filter und wäscht mit einer mit Morphin gesättigten Lsg. aus, welche 0,42 g im Liter enthält. Das Filter samt Inhalt trocknet man bei 98° u. wägt. Man kann auch mit 25 ccm verd. Essigsäure das Morphin auflösen und polarimetrisch bestimmen oder es in einem Überschuſs von titrierter Säure auflösen, und die Säure mit Benutzung von Kochenille als Indikator zurückmessen. (Union pharmaceutique. 30/4. 15/5.; Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 437—41. 2/6.) BODL.

D. Sidersky, *Die aräometrische Prüfung der Biere, der Würzen und der Malz-*

extrakte mit Hilfe des Maltometers. Vf. hat ein Maltometer konstruiert, welches pro Grad 1 kg Extrakt im Hektoliter Würze anzeigt. Er legte dabei die bekannten Tabellen von SCHULZE-OSTERMANN (POST, techn. Analyse) u. von ELLION, (Z. angew. Ch. **90**. 291) zu Grunde, woraus sich für die Beziehung zwischen D. und Extrakt die Formel ableitet:

$$E + 2{,}50\,d + 0{,}0019\,d^2.$$

Es bezeichnet d hier die sogenannte Regiedichte, d. h. das D., in welchem man die Einheit und die erste Dezimale wegläfst. Das Instrument kann gleichzeitig in bequemer Weise zur Kontrolle der Gärung dienen. Wenn 1 kg Maltose, aus welcher ja im wesentlichen der Extrakt der Würze besteht, vergoren ist, nimmt das D. ab um 1 Maltometergrad + der durch den entstandenen A. hervorgebrachten Verminderung des D. Nun entsteht in praxi aus 1 g Maltose ca. 0,605 l Alkohol, und die dadurch hervorgebrachte Verminderung des D. würde in Maltometergraden 0,21° betragen. Die Gesamtverminderung für 1 kg vergorene Maltose beträgt daher 1,21° des Maltometers. Dies ist aber genau das Doppelte des entstandenen 0,605 l A., d. h. einer Abnahme um je 2 Maltometergrade entspricht die Bildung von je 1 l A. pro Hektoliter Würze. Der Gehalt an Extrakt in der vergorenen Würze läfst sich mit Hilfe der obigen Zahlen auch leicht aus den Maltometergraden ableiten. (Mon. scient. [4.] **7**. 450—52.) MUHLERT.

C. Engler und **L. Singer**, *Nachweis von Paraffin und von Schmieröl in dem Druckdestillat des Fischthrans.* Entfernt man aus den Thrandestillaten durch Natronlauge alle unzersetzten Fettstoffe, so kann man daraus durch starke Abkühlung Paraffin abscheiden. Nach ZALOZIECKI's Methode gelingt es nicht. Auch Schmieröle wurden auf Grund ihrer Viskosität nachgewiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1449—51. 26/6. [5/6.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.) WAGNER.

Clayton Beadle, *Die Untersuchung von Papier auf metallische Teile.* Im Papier finden sich häufig kleine Teilchen von Eisen oder Messing, die die Haltbarkeit des Papiers schädigen. Zum Nachweis des Eisens legt man Streifen des Papiers in eine 1%ige Lsg. von Ferrocyankalium, die mit einigen Tropfen HNO_3 angesäuert ist. Nach etwa drei Stunden finden sich blaue Flecke an den Stellen, wo sich Eisenteilchen befanden, während Messing schokoladenbraune Flecke hervorruft. Messing wird besser erkannt, wenn man etwas Silberlsg. auf die verdächtigen Stellen bringt und dieselben u. Mk. im reflektierten Licht untersucht; es zeigen sich bei Anwesenheit von Messing Büschel von Silberkrystallen. Nachdem die Lsg. eingetrocknet ist, prüft man mit Ferrocyankalium, welches die schokoladenbraune Färbung hervorruft. (Chem. News **67**. 293. 23/6.) BODLÄNDER.

J. Stern u. **A. Prager**, *Eine Modifikation der Neubauer'schen Caramelbestimmung in mit Zucker gebranntem Kaffee.* Nach NEUBAUER befeuchtet man abgewogene Mengen des gebrannten nicht zerkleinerten Kaffees gleichmäfsig mit Ä., übergiefst mit gewogenen Mengen kochenden W. und läfst unter häufigem Umrühren $^1/_4$ Stunde damit in Berührung. Man filtriert, dampft einen aliquoten Teil der Lsg. ein, trocknet im Luftstrome, wägt u. zieht den Extraktgehalt des ohne Zucker gebrannten Kaffees ab. NEUBAUER fand dafür im Mittel 1,23%, die Vff. 1,29%. Um das Eindampfen zur Trockne zu ersparen, ermitteln die Vff. den Caramelgehalt aus D. der Lsg. D^{15}. von Caramellsg. ist:

D^{15}.	1,000 66	1,001 04	1,001 42	1,001 80	1,002 20
Prozentgehalt der Lsg.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

D^{15}.	1,002 56	1,002 92	1,003 30	1,003 68	1,004 06
Prozentgehalt der Lsg.	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0.

Es ist anzunehmen, dafs die Extraktivstoffe des ohne Zuckerzusatz gebrannten Kaffees D. der Lsg. in gleicher Weise erhöhen, wie dieselbe Menge Caramel. Man zieht von dem so gefundenen Caramel 1,29% ab u. erhält das aus dem Zuckerzusatz entstandene. Die Beleganalysen sind befriedigend. (Z. angew. Ch. 1893. 335—36. 1/6. Berlin. Lab. v. Dr. Bein.) Bodländer.

Technische Chemie.

Perry F. Nursey, *Unschädliche Fabrikation von Bleiweifs.* Die Fabrikation des Bleiweifs nach dem holländischen Verf. erfordert nach Vf. sehr zahlreiche Opfer, deren Zahl auch trotz aller möglichen Schutzvorrichtungen nicht zurückging. Man war daher bestrebt, überhaupt andere Verff., die nicht so viel Zeit und Handarbeit erfordern, in die Technik einzuführen. — Das Mac Ivor'sche Verf. besteht darin, die Bleiglätte in einer Lsg. von essigs. Ammon aufzulösen, aus der Lsg. durch CO_2 basisches Carbonat zu fällen und die dadurch regenerierte Lsg. von essigs. Ammon wieder zum Auflösen neuer Mengen Bleiglätte zu benutzen. Es soll vermittels dieses Verfs. möglich sein, auch aus sehr unreiner Glätte ein sehr reines, konkurrenzfähiges Bleiweifs herzustellen. — Nach dem Freemann'schen Verf. wird das Blei geschmolzen und vermittels besonderer Einwirkungen in Form kleiner Flocken gebracht, darauf in Essigs. gelöst und mit Schwefels. gefällt. Das gefällte Sulfat wird dann noch einer geheim gehaltenen Behandlung mit Zinkoxyd unterworfen, wodurch es besonders kompakter wird. Das Prod. soll sehr gesucht sein. — Vollständig gefahrlos ist das Verf. der White Lead Company in Possil-Park bei Glasgow. Es besteht darin, Bleiglanz in besonderen Öfen zu Bleisulfat zu oxydieren, der Bleiglanz wird schaufelweis auf den glühenden Koks geworfen, verflüchtigt sich fast momentan und wird dabei durch die heifse Luft, die noch besonders zugeführt wird, rasch oxydiert und in Kondensationskammern aufgefangen. In der letzten Kammer wird Dampf eingeblasen und die Gase in Kondensationskammern getrieben, wo sie durch Wasser streichen, welches die letzten Anteile Bleiweifs niederschlägt. Der verdichtete Bleirauch wird von Zeit zu Zeit aus den Kammern entfernt, noch mit verd. Schwefels. behandelt, gewaschen und getrocknet. Bleikrankheit soll in der Fabrik nicht vorkommen. (Soc. of Arts **93**.; Mon. scient. [4.] **7**. 476—82.) Muhlert.

Knörtzer, *Schmelzung von titanhaltigen Eisenerzen im Hochofen.* Trotz der grofsen Lagerstätten titanhaltiger Eisenerze in Skandinavien, Italien, Canada und den Vereinigten Staaten, von denen namentlich die letzteren eine bequeme Förderung gestatten, werden dieselben in Hochöfen verhältnismäfsig wenig verschmolzen. Die Ursache liegt an der Schwerschmelzbarkeit der Schlacke, dem damit verbundenen hohen Kohlenverbrauch und namentlich an der Bildung grofser Mengen Titanstickstoffcyan, welche sich im Ofen und in den Zügen absetzen. Nach den Unterss. von Rossi können alle Übelstände vermieden werden, wenn man die Erze mit so viel kalkigem oder dolomitischem Zuschlag versetzt, dafs die Titansäure vollständig an Basen gebunden wird. Dadurch wird die Reduktion der Titansäure und somit die Bildung der Stickstoffcyanverb. vermieden; bei geeigneten Verhältnissen wird die Schlacke leicht fl., ohne eines besonderen Zusatzes von Kieselsäure oder Silikaten zu bedürfen.

Im Laboratorium ausgeführte Schmelzversuche ergaben, dafs Schlacken, in denen das Verhältnis von $SiO_2 : TiO_2$ zwischen 1 : 1,3 und 1 : 3,8 schwankt, leicht schmelzbar sind, solange die Schlacken neutral oder sesquibasisch sind. Die am leichtesten

schmelzbaren und flüssigsten Schlacken wurden bei einem Sauerstoffverhältnis von Sauerstoff der Säure zu Sauerstoff der Base = 2 : 1,33 bis 2 : 1,69 erhalten. Die Temperatur war niedriger als volle Weifsglut. Die Basen bestanden aus Thonerde, Kalk und Magnesia; ein Einfluſs des Verhältnisses von $SiO_2 : TiO_2$ auf die Schmelzbarkeit war nicht zu erkennen. Die zweibasischen Schlacken sind viel weniger schmelzbar, als die mehr sauren, diejenigen, welche aufser Kalk auch Thonerde enthalten, sind leichter schmelzbar, als bei Abwesenheit letzterer. In bezug auf das Sauerstoffverhältnis ist die Schmelzbarkeit der Silikate innerhalb weiterer Grenzen eingeschlossen als die der Titanate. Ein Vers. in technischem Maſsstabe mit einem Erz, welches 50% Eisen, 20% Titansäure, 2% Kieselsäure und 5% Thonerde enthielt, ergab bei einer Beschickung von 50 Teilen Erz, 20 Teilen kieseligem Dolomit und 50 Teilen Koks eine leichtflüssige Schlacke mit 22% SiO_2, 41% TiO_2, 16% Al_2O_3, 10% CaO, 5% MgO und 6% FeO. Das Metall hatte gute Beschaffenheit und enthielt nur 0,24% Graphit, 2,90% gebundenen Kohlenstoff, 0,07% Titan und Spuren Silicium. Trotzdem ist der Vers. nicht entscheidend, weil die Beschickung zu klein war, und die Abkühlung durch die dicken Wände des Ofens das Ausflieſsen des Eisens verhinderte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 456—55. 20/6.) BODLÄNDER.

A. Ledebur, *Über Manganstahl.* Da im allgemeinen angenommen wird, daſs durch Aufnahme von Fremdkörpern die Geschmeidigkeit und Zähigkeit des Eisens verringert wird, und daſs auch die Festigkeit und Härte nur bis zu einem gewissen Gehalt mit der Menge des Zusatzes steigen und dann abnehmen, wurden die Angaben von HADFIELD (**89**. I. 271) über die guten Eigenschaften hochprozentigen Manganstahls nicht genügend beachtet. Neue Unterss. haben aber nach Angaben von HOWE bestätigt, daſs bei Steigerung des Mangangehaltes über 8% die Festigkeit und Zähigkeit mit zunehmendem Mangangehalt wächst. Dabei tritt noch die weitere Ausnahme von dem allgemeinen Verhalten metallischer Körper ein, daſs der gegossene und in gewöhnlicher Weise abgekühlte Manganstahl spröde und nicht besonders fest ist, daſs aber Zähigkeit und Festigkeit sehr groſs werden, wenn man den Manganstahl glühend in W. ablöscht. Ablöschen in Öl wirkt wegen der geringeren Geschwindigkeit der Abkühlung minder gut. Trotz der guten Eigenschaften des Manganstahls wird derselbe nach des Vfs. Ansicht nur für bestimmte Zwecke Verwendung finden, da die Kosten der Herstellung und, wegen der groſsen Härte, auch der Bearbeitung des Manganstahls sehr groſs sind. (Stahl und Eisen **13**. 504—7. 15/6.) BODL.

Sergius Kern, *Über Nickelstahlpanzerplatten.* Der Vf. berichtet über in Petersburg angestellte artilleristische Verss. mit Platten von Nickelstahl, die sich als sehr widerstandsfähig erwiesen haben. (Chem. News **67**. 313. 30/6. St. Petersburg.) BODL.

Leo, *Aluminium als Raffinierungsmittel für andere Metalle.* Der Vf. bespricht die Abhandlung von KNUT STYFFE (**93**. I. 1096). (Stahl u. Eisen **13**. 511—16. 15/6.) BODLÄNDER.

J. B. Hannay, *Über die Metallurgie des Bleies.* Der Vf. glaubt, gefunden zu haben, daſs die Metallurgie des Bleies sehr viel irrige Feststellungen enthält. Die Produkte, welche weniger Schwefel enthalten, als der Formel PbS zukommt, sind Gemische von Blei mit PbS, aus welchen letzteres durch langsame Abkühlung auskrystallisiert werden kann, so daſs reines Blei zurückbleibt. D. des Schwefelbleies ist nicht 7,585, sondern 7,766; die früher gefundene geringere D. wird dadurch erklärt, daſs beim Kochen von gepulvertem Schwefelblei mit W. sich ein Teil des ersteren oxydiert. Die Reaktion:

$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2,$$

welche im Hochofen eintreten soll, findet nicht statt, vielmehr bildet sich beim Erhitzen von Schwefelblei mit Bleisulfat eine flüchtige Verb. PbS_2O_3. Die Entstehung

dieser Verb. erklärt auch das Auftreten eines Rauches beim Erhitzen von Bleiglanz in Luft, während beim Erhitzen von Bleiglanz in Stickstoff oder Wasserstoff keine Veränderung eintritt. Schwefelblei soll mit je einem Molekül CO_2, H_2O, SO_2 und CO flüchtige Verbb. bilden, die nur bei Rotglut beständig sein sollen und in der Kälte sich dissociieren. Der Vf. hat die im Ofen erfolgenden Rkk. von Blei, seinem Oxyd, Sulfat und Sulfid, sowie des Sulfats und Silikats mit Kohle und die Zers. des Sulfits durch die Wärme untersucht und leitet daraus eine neue Metallurgie des Bleies ab, mittels welcher man im stande sein soll, direkt aus Bleiglanz unter Abscheidung des Silbers Blei, Bleisulfat oder Bleioxyd zu erhalten, wobei namentlich die Bildung des Oxysulfids vermieden werden muſs. (Royal Society; Chem. News **67**. 291. 23/6.) BODLÄNDER.

Knoertzer, *Raffinierung des rohen Wismuts.* Der Verfasser bespricht die von MATTHEY vorgeschlagenen Methoden, über welche **93**. I. 545 berichtet wurde. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 465—68. 20/6.) BODLÄNDER.

H. Bornträger, *Eine weitere Verwendung des Wasserglases.* Der Vf. schlägt vor, durch Zusatz von Wasserglas zu dem W., mit welchem das Rohmaterial für die Cementfabrikation geformt wird, den Cement zu verbessern. (Dtsch. Chem.-Ztg. **8**. 186. 6/6. Cölln a. E.) BODLÄNDER.

Seifert, *Über Verbesserung „fuchsiger" Weine.* Bekanntlich haben Weine, von tragenden amerikanischen Reben gewonnen, einen eigentümlichen Geschmack, den man „fuchsig" nennt. Zur Entfernung desselben wurden schon viele Mittel probiert, aber ohne Erfolg. Vf. hat Marsalahefe in amerikanischen Rebensaft eingesäet und einen Wein erhalten, der nicht nur den spezifischen Geschmack verloren, sondern marsalaähnlichen Geruch und Geschmack erhalten hatte. Der Verlauf der Gärung war bei dem Moste günstiger, der mit Marsalahefe versetzt war, als bei dem spontan vergorenen.

	Spontan vergoren	Mit Marsalahefe vergoren
D.	1,0034	1,0016
A.	3,23	9,35
Extrakt	3,85	3,74
Zucker	0,59	0,35
Asche	0,30	0,34
Gesamtsäure	1,61	1,52

(Allg. Weinztg. **9**. 423; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **7**. 456. Klosterneuburg.) PROSKAUER.

A. Dömens, *Keimgehalt ausschankreifer Biere.* L. MÜHLDORFER untersuchte drei Münchener Lagerbiere und drei Flaschenbiere. Die Proben der ersteren wurden in den Brauereien beim Abfüllen ungefähr aus der Mitte des Lagerfasses entnommen u. die Platten spätestens nach einer Stunde angefertigt. Von Flaschenbieren wurden untersucht: ein Münchener Weiſsbier, ein pasteurisiertes Exportbier und das in der Spatenbrauerei als Spezialität geführte sogen. Tafelbier. Letzteres wird sehr stark eingebraut, bleibt $1^1/_2$—2 Jahre im Lagerfaſs und wird dann als Flaschenbier versandt. Auf 1 ccm Bier berechnet, entwickelten sich Kolonien:

	Lagerbier		Flaschenbier		
	nicht filtriert	filtriert	Lagerbier	Exportbier	Tafelbier
Auf Würzegelatine	5750	14 000 u. 39 250	40 000	0	375
Auf Fleischwasserpeptongelatine	5750	31 250 u. 33 750	41 250	34	625

Die Kolonien auf der Würzegelatine bestanden zumeist aus Sprofspilzen, die auf der Fleischgelatine aus Bakterien. Das Tafelbier enthielt nur 50 Hefekolonien, das Exportbier gar keine Hefen. (Allg. Brauer- und H.-Ztg. Nr. 122. 2037; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **7**. 455.) PROSKAUER.

B. Gosio, *Über die Konservierung des Bieres mittels Kohlensäure.* Die Verss. wurden nur zum geringen Teile mit grofsen Kohlensäure-Bierdruckapparaten und ganzen Fässern Bier angestellt; die Mehrzahl derselben wurde im Kleinen in sterilisierten Kolben ausgeführt, in denen das Bier nach Zusatz von Reinkulturen oder Mischkulturen von Mikroorganismen der Einwirkung eines schwachen Stromes CO_2 ausgesetzt wurde. Die Säuerung des Bieres leitete Vf. durch Impfen desselben mit Kulturen von Mycoderma aceti und vini ein, die Fäulnis durch faulendes Bier und mit Reinkulturen von Proteus vulgaris. Die verwendeten Versuchsbiere waren frei von Konservierungsmitteln. Durch die CO_2 konnte in der That die Entwickelung der Säure erzeugenden Mikroorganismen verhindert werden; die Verss. im Kleinen und Grofsen (Bierdruckapparaten) führten zu gleichen Resultaten. Desgleichen gelang es, Bier, das mit faulendem Bier geimpft war und in einer CO_2-Atmosphäre aufbewahrt wurde, vor Fäulnis zu schützen. Die Verss. mit dem Proteus vulgaris schlugen fehl, da sich derselbe im gewöhnl. Biere infolge des Gehaltes derselben an Milchsäure nicht fortentwickeln konnte, was Mycoderma vini und aceti thaten. Dagegen ergab sich das für die Bierbrauerei kein Interesse bietende Resultat, dafs CO_2 das Wachstum des Proteus in neutralisiertem Biere zwar nicht verhindert, aber doch verlangsamt. Der Proteus erzeugt auf zuckerhaltigen Nährmedien Säure, so dafs die faulende Fl. trotz des Vorhandenseins basischer Stoffe sauer reagiert. (Ministero del Interno. Labor. scient. della Direz. di Sanitá. Rom 1893; Revist. d'Ig. e Sanctà **4**. 61; Wchschr. Brauerei **10**. 641—43. 23/6.) PROSKAUER.

Eduard Jalowetz, *Malz, Würze und Bier.* Vf. kommt zu dem Schlufs, dafs die Kohlehydrate der Malzwürze im wesentlichen Maltose, Dextrose und Dextrin, die des Bieres Maltose und Dextrin sind. (Mitt. d. öst. Vers.-Stat. f. Brauerei und Mälzerei 5. Heft; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 272—73. April.) SACHSSE.

H. Vogel und **G. Luff**, *Malz, Bier und Würze.* Gegen die in der vorstehenden Mitteilung von JALOWETZ gezogene Schlufsfolgerung, dafs in Bierwürze nur Dextrose neben Maltose und Dextrin vorhanden sei, sowie gegen die zur Bestimmung der drei Kohlehydrate von JALOWETZ eingeschlagene Methode machen Vff. Bedenken geltend, die sie teils auf theoretische Erwägungen, teils auf eigene Kontrollversuche stützen. (Z. ges Brauw. **16**. 152—55. 28/4. 164—69. 5/5.) SACHSSE.

Eduard Jalowetz, *Malz, Bier und Würze.* Vf. widerlegt die Einwände von VOGEL und LUFF und weist an der Hand der von diesen erhaltenen Analysenzahlen die irrigen und nicht zutreffenden Interpretationen von VOGEL und LUFF nach. (Z. ges. Brauw. **16**. 221—24. 19/6.) SACHSSE.

Chas. Geo. Matthews und **Ferd. E. P. Forster**, *Einfluſs einiger Salze des Brunnenwassers auf die Zusammensetzung der Würze.* Die angewandten Salze bestanden aus Gips in verschiedenen Konzentrationen, Magnesiumsulfat, Chlornatrium, Natriumcarbonat und Chlorcalcium. Vff. haben den Einfluſs dieser Salze auf den Gehalt der ungegorenen u. gegorenen Würze an verschiedenen Bestandteilen untersucht. (Trans. act. Inst. Brewing London **6**. 175—98. 20/6.) SACHSSE.

Eugen Dieterich, *Die Anilintinten vom textilchemischen Standpunkte. Entgegnung.* Vf. kann sich der Ansicht von GANSWINDT über die Tinten (Seite 180) nicht anschliefsen. Schreiben mit Tinte auf Papier u. Bedrucken, bezw. Färben von Fasern ist nicht der gleiche chem. Prozefs u. auch die Operationen bei beiden sind durchaus verschiedene. Die von GANSWINDT empfohlene granatrote, aus Alizarin und Natron-

lauge bereitete Tinte zerstört die Faser des Papieres, sie entwickelt NH_3 und ist für Schulkinder eine geradezu gefährliche Schreibfl. Einen Teil der von demselben vorgeschlagenen Farbstoffe hat Vf. auf ihre Brauchbarkeit zur Tintenfabrikation geprüft, ist aber zu nicht erfreulichen Resultaten damit gelangt. Dafs übrigens die Blauholz- oder gar die Gallustinten durch die Anilintinten nicht zu ersetzen sind, hätte GANSWINDT aus den Veröffentlichungen des Vfs. ersehen können. Vf. verbreitet sich schliefslich noch über den Säuregehalt, namentlich der Eisentinten. (Pharm. Centr.-H. **34**. 319—23. 8/6.) PROSKAUER.

R. Ed. Liesegang, *Über einige lichtempfindliche Substanzen. Wismutchlorid.* Verschiedene Wismutsalze sind in hohem Grade lichtempfindlich. Mit silberfreiem Chlorwismut getränktes Papier bräunt sich am Lichte ebenso rasch wie Silberpapier. Es wird aber nicht dieselbe Tiefe der Farbe erreicht. Natriumoxalat, Oxalsäure, phosphorsaures und schwefelsaures Natron erhöhen die Empfindlichkeit, noch mehr Zucker, Gummi arabicum und alkoh. Harzlsgg. Kohlensaures Natron verhindert die Zers. Im Dunkeln verschwindet die Färbung nach einiger Zeit wieder vollkommen, indem sich Chlorid aus dem Chlorür zurückbildet. Der beste Entwickler ist Goldchlorid, welches damit ein kräftiges Violettschwarz erzeugt. Das mit der Mischung beider Salze getränkte Papier ist haltbarer als reines Chlorgoldpapier. — *Rhodansalze.* Papier, welches erst mit Kaliumferridoxalat, dann mit Rhodanammonium getränkt ist, bleicht am Lichte in wenigen Minuten vollkommen aus. Im Dunkeln färben sich die belichteten Stellen wieder, und zwar nach längerer Zeit bedeutend intensiver rot als die unbelichteten Stellen. Die Lichtempfindlichkeit eines mit rotem Blutlaugensalz getränkten Papiers wird durch Rhodanammon bedeutend erhöht. Die meisten Rhodansalze sind lichtempfindlich, eine Ausnahme machen das Cu- und Ag-Salz. — *Wolframate.* Wolframsaures Natron liefert nur zusammen mit Citronensäure eine lichtempfindliche Mischung. Man erhält damit unter einem weifsen Negativ ein hellblaues Positiv, welches sich mit Silber verstärken, aber nicht mit Chromogenen entwickeln läfst. (Phot. Arch. **34**. 177—80.) MUHLERT.

A. Stieglitz, *Tonverfahren für Platindrucke mittels Uran.* Um Platindrucken angenehme braune bis rötelartige Töne zu verleihen, verfährt man nach Vf. folgendermafsen. Man kopiert ziemlich kräftig und setzt dem Oxalatentwickler auf je 30 ccm einige Tropfen einer gesättigten $HgCl_2$-Lsg. zu. Hierauf mufs zunächst durch Behandeln mit Salzsäure (1 Teil konz. Säure auf 25 Teile W.) sorgfältig alles Eisen entfernt werden. Nun behandelt man in einem Tonbad bestehend aus 4 Tln. Urannitrat, 1 Tl. rotes Blutlaugensalz, 400 Tln. W. und 30 Tln. Eg. Die Bilder nehmen darin einen braunen, schliefslich in Rot übergehenden Ton an. Der mehr oder weniger rote Ton hängt von der Menge des zugesetzten Quecksilberchlorids ab. (Phot. Arch. **34**. 180—81; Amer. Phot. **5**. 210.) MUHLERT.

Renk, *Das Auer'sche Gasglühlicht, vom hygienischen Standpunkt beurteilt.* Das Gasglühlicht erspart nach den vom Vf. angestellten Verss. durchschnittlich 50% an Leuchtgas, verglichen mit Schnitt- und Argandbrennern, und etwa 28% gegenüber Regenerativbrennern. Es verunreinigt die Luft beleuchteter Räume viel weniger, als andere Gasflammen, es produziert nur halb so viel CO_2, als diese, keine oder nur verschwindende Mengen unvollkommener Verbrennungsprodd. und weniger als die Hälfte Wärme; auch blackt es nie. Das Gasglühlicht produziert ferner doppelt so viel Licht, als ein Argandbrenner und etwa viermal mehr als ein Schnittbrenner, erzeugt zwar nicht die doppelte, bezw. vierfache Helligkeit auf darunter befindlichen Plätzen, erhöht aber deren Helligkeit sehr beträchtlich und um so mehr, je weiter seitlich davon ein Platz sich befindet. Die Verteilung des Lichtes auf einer grofsen Fläche ist gleichmäfsiger, als beim Argandbrenner. Das Gasglühlicht ist besonders geeignet zum Mikroskopieren bei künstlicher Beleuchtung und auch sehr gut zum

Zwecke der indirekten Beleuchtung (durch Reflektion). Das AUER'sche Licht hat sich auch Regenerativbrennern gegenüber überlegen gezeigt, nicht nur in Bezug auf Gasersparnis, sondern auch durch Erzeugung gröfserer Helligkeit, gröfserer Ruhe des Lichtes und Fehlen des Qualmens. Vf. betrachtet daher dieses Licht als eine Errungenschaft der Beleuchtungstechnik von gröfster Tragweite für die Gesundheit. (J. f. Gasbel. **36**. 321—25. Hygien. Inst. Halle.) PROSKAUER.

E. G. Love, *Abscheidungen von Kohle auf Gasbrennern.* Auf Schmetterlingsbrennern aus Speckstein scheidet sich aus manchen Sorten Leuchtgas', namentlich aber aus carburiertem Wassergas ein Absatz einer harten Kohle ab, der zuweilen über $^1/_2$ Zoll weit nach aufsen wächst u. leicht abbricht. Der Vf. giebt Zeichnungen von mehreren dieser Abscheidungen, deren eine ein Gewicht von 2,6 Grains (ca. 0,15 g) erreichte. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 433—34. 31/5.) BODLÄNDER.

D. R. Steuart, *Der Entflammungspunkt und die Feuersgefahr von Mineralölen.* Nach der allgemeinen Ansicht ist bei dem durch den „Abel Test" angegebenen Entflammungspunkt von 78° F noch keine Feuersgefahr vorhanden, weil man in dem Apparat von ABEL das Petroleum auf 122° F erwärmen mufs, ehe der Dampf kontinuierlich brennt. Dies liegt aber nur daran, dafs in dem ABEL'schen Apparat nur eine kleine Oberfläche des Petroleums vorhanden ist, die bei 78° nicht genügend Dampf abgiebt, um eine kontinuierliche Flamme zu unterhalten. Wendet man aber einen Apparat an, in welchem die freie Oberfläche des Petroleums einen Durchmesser von 9 Zoll, statt von 2 Zoll besitzt, so entsteht eine kontinuierliche Flamme schon bei 76°, während der Abel Test 78° war. Wird das Petroleum statt in einem geschlossenen, in einem offenen Raum erhitzt, so bildet sich eine kontinuierliche Flamme erst bei 87°. Jedenfalls zeigt sich, dafs eine Gefahr durch amtlich zugelassenes Petroleum schon verursacht wird, wenn es noch nicht auf 78° F erhitzt ist. Setzt man den Abel Test höher an, so wird die Gefahr sehr erheblich verringert oder ganz ausgeschlossen. Eine solche Erhöhung des vorgeschriebenen Entflammungspunktes ist durchaus notwendig, da Lampen, die gröfsere Sicherheit gewähren, für die allgemeine Einführung zu teuer sind, und da viele angeblich Sicherheit gewährende Lampen die Gefahr sogar vergröfsern, weil sie das Petroleum zu stark erhitzen (vergl. **93**. I. 188). (Chem. News **67**. 291—93.) BODLÄNDER.

Charles E. Munroe, *Die Zusammensetzung gewisser moderner Schiefspulver.* Für die Analyse der rauchlosen Pulver wurde der Gewichtsverlust bei gewöhnlicher Temperatur festgestellt, durch Ä. das *Nitroglycerin* ausgezogen u. aus dem Gewichtsverlust bestimmt, dann wurde das Pulver mit Ätheralkohol behandelt, filtriert und gewaschen. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz von 3 Vol. Chlf. die l. *Nitrocellulose* ausgefällt, getrocknet und gewogen, u. im Filtrat hiervon nach Eindampfen die *Salze*. Aus dem in Ätheralkohol unl. Rückstand wurden durch h. W. die übrigen Salze ausgezogen, der Rückstand getrocknet und gewogen, darauf durch Äthylacetat die *Schiefsbaumwolle* ausgezogen und aus dem Gewichtsverlust bestimmt; der Rest wurde als *Cellulose* angesehen. Wird das Schiefspulver von W. leicht angegriffen, so wird es vor der Behandlung mit Ätheralkohol mit W. ausgezogen. Dabei geht aufser den Salzen das als *Humus* bezeichnete, bei der Verkohlung von Holz entstehende Prod. in Lsg., welches durch Eindampfen der Lsg., Wägung des Rückstandes, Veraschen desselben nach Behandlung mit HNO_3 und Wägung aus der Differenz ermittelt wird. Das in einigen rauchlosen Pulvern vorhandene *Aurin* wurde durch Chlf. extrahiert; der gewogene Rückstand der Lsg. in Chlf. wurde mit etwas Chlf. aufgenommen, mit konz. wss. NH_3-Flüssigkeit geschüttelt, die wss. Lsg. getrennt, die Chlf.-Lsg. mit NH_3 ausgewaschen, verdampft und gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergab die Menge des Aurins. Einige Pulversorten hatten einen Graphitüberzug. — Die untersuchten Sorten rauchlosen Pulvers waren meist amerikanischer

Herkunft. Ein deutsches, aus Köln bezogenes Schiefspulver bestand aus kubischen Stücken von etwa 1 ccm Inhalt u. einem Gewicht von 1,6203 g. Dasselbe enthielt: 48,83% Nitrocellulose, 7,45% Schiefsbaumwolle, 43,15% Nitroglycerin, eine Spur Graphit u. 0,53% flüchtige Substanz. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 1—9. Jan.) BODL.

Charles E. Munroe, *Die Bestimmung der relativen Empfindlichkeit von Explosivsubstanzen mittels „Explosionen durch Influenz"*. Eine *Explosion durch Influenz* ist nach BERTHELOT die Explosion einer sekundären Explosivmasse, die durch die Explosion einer primären Explosivmasse, welche sich in gewisser Entfernung davon befindet, hervorgerufen wird. Durch Bestimmung der Grenzen, bis zu welchen die primären Massen von den sekundären eben noch entfernt sein können, damit die Explosion der letzteren durch die ersteren hervorgerufen wird, will der Vf. die Empfindlichkeit gewisser Explosivstoffe messen. Die beiden in Würfelform gebrachten Stoffe befanden sich auf dicken Schiffspanzerplatten. Als primäre Masse diente in allen Fällen die in der amerikanischen Kriegsmarine eingeführte Schiefsbaumwolle, von der jedesmal 100 g angewandt wurden. Die Menge der sekundären Explosivstoffe variierte zwischen 30 und 100 g, ohne dafs bei sonst gleichen Bedingungen die Empfindlichkeitsgrenze geändert wurde. Die Grenzen liefsen sich meist auf $^1/_2$ cm genau feststellen. Folgende als sekundäre Explosivstoffe geprüfte Stoffe explodierten eben noch bei den angegebenen Entfernungen, die gemessen wurden von der inneren Seite des primären bis zur inneren Seite des sekundären Explosivstoffes.

Schiefsbaumwolle	10 cm
Judson Pulver	25 „
Emmensit	30 „
Forcit, Nr. 1	61 „
Atlas, Nr. 1	74 „
Sprenggelatine (86,5% Nitroglycerin, 9,6% Schiefsbaumwolle, 4% Campher)	20 „
Bellit (5 Tle. NH_4NO_3, 1 Tl. $C_6H_4(NO_2)_2$) . . .	50 „
Kieselguhrdynamit, Nr. 1 (75%)	64 „
Rackarock (79% $KClO_3$, 21% $C_6H_5(NO_2)$) . . .	32 „

(J. Amer. Chem. Soc. **15**. 12—18. Januar.) BODLÄNDER.

E. Verson, *Die krystallinischen Produkte der kalksüchtigen Seidenraupe.* Bei der durch einen Pilz Botrytis Bassiana veranlafsten sogen. Kalksucht der Seidenraupe bedeckt sich die abgestorbene Raupe mit einer krystallinischen Efflorescenz, die nach dem Vf. aus Krystallen von oxalsaurer Ammoniakmagnesia bestehen, wahrscheinlich von der Formel: $MgC_2O_4.5[(NH_4)_2C_2O_4].10H_2O$. (Staz. sperim. agric. ital. **24**. 245—55. März.) SACHSSE.

Andrew Pears jr., *Die Zusammensetzung einer Probe von in England gewachsener Jutefaser.* Die Jutepflanze (Corchorus capsularis) wurde in einem Treibhause bei 65° F gezogen. Nach dem Reifen der Samen wurde die Faser abgeschnitten und untersucht. Sie zeigte einige Abweichungen von dem gewöhnlichen Verhalten der Lignocellulose, namentlich einen Gehalt von 43% C, gegen 46—47% in der normalen Faser; der Vf. glaubt, dafs die Verholzung von chemischer Veränderung begleitet ist, indem durch Abspaltung von W. und Kondensation gesättigte Verbb. in ungesättigte übergehen. Die untersuchten Fasern befanden sich noch in den ersten Stadien der Verholzung. (London Chem. Soc. [1/6.*]; Chem. News **67**. 298. 23/6.) BODLÄNDER.

Fr. Knapp, *Zum Schlufswort der Herren v. Schröder und Päfsler* (vgl. **93**. I. 680). Vf. resumiert die von ihm erhobenen Einwände (**93**. I. 680) gegen die Methode der Unters. und die Schlufsfolgerungen in den Arbeiten von v. SCHRÖDER

u. Pässler (**92**. II. 277 u. 1054) über die Gerbstoffabsorption der Haut bei der Lohgerberei. (Dingl. Pol. J. **288**. 143. Braunschweig.) Hefelmann.

Zur Fixierung *von Etiketten auf Glas, Porzellan und Eisen* empfiehlt das Zentralblatt für Optik und Mechanik folgendes Klebmittel. Man läfst getrennt, mit ein wenig W., einerseits 120 g arabisches Gummi (240 g W. D. Ref.), andererseits 30 g Tragant (in Pulverform mit ca. $^1/_4$ l W.) einige Stunden stehen; dann wird die Tragantlsg. geschüttelt, bis sie als zähe Emulsion erscheint; dieser wird dann die arabische Gummilsg. zugesetzt und dann durch Leinwand geseiht. Zu der so erhaltenen Fl. giebt man 150 g Glycerin, zu dem man vorher 2,5 g Thymianöl setzte. Das Ganze bringt man durch Wasserzusatz auf das Volum eines Liters und hebt in verschlossenen Gefäfsen auf. (Bayr. Ind.-Gew.-Bl. **25**. 239—40. Ref. Buchner.) Arendt.

Litteratur.

Biedermann, Dr. Rudolf, Technisch-chemisches Jahrbuch 1891—1892. Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie vom April 1891 bis April 1892. Vierzehnter Jahrgang. Mit 236 in den Text gedruckten Illustrationen. 8° und 611 S. Berlin 1893. Carl Heymann.

Das vorliegende Jahrbuch erfüllt seinen Zweck, in Kürze die neuesten Errungenschaften der chemischen Technik zu bringen, vollständig, und ist so ein besonders für den Techniker äufserst brauchbares Werk. Überall finden sich Litteraturangaben, deutliche Illustrationen, ferner viele Statistiken u. tabellarische Übersichten. — Die Abhandlungen betreffen: 1. Alkalimetalle, Magnesium, Aluminium. — 2. Gold und Silber. — 3. Kupfer. — 4. Blei. — 5. Zink. — 6. Zinn. — 7. Nickel u. Kobalt, Mangan, Chrom, Platin. — 8. Eisen. — 9. Chlor, Salzsäure. — 10. Schwefelsäure. — 11. Wasserstoff, Sauerstoff, Ozon, Kohlensäure, Salpetersäure. — 12. Soda. — 13. Kalisalze. — 14. Ammoniak. — 15. Alkalische Erden. — 16. Glas. — 17. Thonwaren. — 18. Cement. — 19. Künstliche Steine. — 20. Explosivstoffe. — 21. Leuchtstoffe. — 22. Heizstoffe. — 23. Zucker. — 24. Stärke, Dextrin. — 25. Wein. — 26. Bier. — 27. Spiritus. — 28. Fette, Seifen etc. — 29. Wasser. — 30. Nahrungsmittel. — 31. Düngemittel, Abfälle, Desinfektion. — 32. Gerbstoffe. — 33. Organische Säuren. — 34. Alkaloide. — 35. Farbstoffe. — 36. Gespinnstfasern, Färberei und Druckerei. — 37. Papier. — 38. Photographie. — 39. Leim u. andere Klebmittel. — 40. Apparate. — 41. Bücherschau. Diesen folgt ein Namenregister, Sachregister u. Patentregister. Autoren obiger Abhandlung sind: Dr. R. Biedermann, Reg.-Rat Dr. Beer, Dr. Friedheim, Prof. Hauenschild, Dr. Rich. Jos. Meyer, Dr. Proskauer, Reg.-Rat Dr. Sachse, Prof. Dr. Will in Berlin, Blauel in Düsseldorf u. Böckmann in Saaralben. J. V.

Windisch, Dr. Karl, Ständiger Hilfsarbeiter im Kaiserlichen Gesundheitsamte. Tafel zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkoholwassermischungen aus dem spezifischen Gewicht. 8° und 26 S. Berlin 1893. Julius Springer.

Vorliegende Tafel ist ein Ersatz der Hehner'schen Alkoholtafel, welche an dem Übelstand leidet, dafs sie mit der im deutschen Reich mafsgebenden Tafel der kaiserlichen Normalaichungskommission nicht übereinstimmt. Die Windisch'sche Tafel gründet sich auf letztere, wobei die DD. der Alkoholwassermischungen bei 15° zu bestimmen und auf Wasser von gleichfalls 15° zu beziehen sind. In der ersten Spalte der Tafel finden sich die DD. mit vier Dezimalstellen, u. sind für die fünfte Dezimalstelle Multiplikationstäfelchen beigefügt. Die drei folgenden Spalten enthalten die zu den DD. gehörigen Gewichtsprozente, die Mafsprozente und die Gramme A. in 100 ccm. Die Tafel zeichnet sich durch guten Druck und guten Einband aus und ist zu empfehlen. J. V.

Lainer, Alexander, k. k. Professor u. wirklicher Lehrer für Chemie u. Physik an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie u. Reproduktionsverfahren

in Wien. Anleitung zu den Laboratoriumsarbeiten mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse des Photographen. Mit 243 Abb. gr. 8°. 103 S. Halle a. S. 1892. WILH. KNAPP. — 3 Mark.

Das vorliegende Buch soll ein kurzer Leitfaden über die Ausführung der verschiedenartigsten Laboratoriumsarbeiten sein, wie sie sich bei der Herstellung von Sensibilisierungslsgg., Entwicklern, ferner verschiedener Präparate etc. hinsichtlich des technischen Teiles der Photographie ergeben. Nach der ganzen Anlage des Buches dient dasselbe aber nicht nur zunächst diesem Zwecke einer praktischen Ergänzung des Lehrbuches der photographischen Chemie des Verf., sondern kann überhaupt als Leitfaden für die praktischen Arbeiten im chemischen Laboratorium wegen der kurzen, klaren Diktion an der Hand der erklärenden Abb. warm empfohlen werden. Die beschriebenen Operationen gliedern sich in: 1. Zerkleinern, Pulverisieren, Schlämmen. — 2. Quantitätsbestimmung. — 3. Auflösen fester Körper, Erwärmen, Sieden. — 4. Krystallisation, Fällung. — 5. Filtration, Dekantation. — 6. Destillation, Sublimation. — 7. Schmelzen, Aufschließen. — In einem Nachtrag ist ein Apparat zum gleichzeitigen Schmelzen und Filtrieren von Gelatine beschrieben. J. V.

Scholl, Hermann, Assistent am hygienischen Institut der Deutschen Universität Prag. Die Milch, ihre häufigen Zersetzungen und Verfälschungen mit spezieller Berücksichtigung iher Beziehungen zur Hygiene. Mit einem Vorwort von Dr. FERD. HÜPPE, Prof. an der Deutschen Universität Prag. 17 Abb. gr. 8°. VIII und 137 S. Wiesbaden 1891. J. F. BERGMANN. Preis 3,60 M.

Das Buch schildert die Zus. der Milch und der verschiedenen Milchsorten und in seinem II. Kapitel die bakteriellen Zersetzungen dieses so wichtigen Nahrungsmittels, indem es hierbei nicht nur die in der Milch vorkommenden Saprophyten und deren Einw. auf dieselbe, sondern auch die pathogenen Bakterien und die Verbreitung von Infektionskrankheiten durch Milch berücksichtigt. Vf. präzisiert die hygienischen Anforderungen an den Milchhandel u. die Gesichtspunkte für die sanitätspolizeiliche Kontrolle desselben. Die chemische Analyse der Milch befindet sich übersichtlich zusammengestellt, desgleichen die Milchkonservierungsmethoden. Im Anhange wird kurz der Gang der bakteriologischen Milchunters. mitgeteilt. Wenn sich auch in manchen Abschnitten eine gewisse Einseitigkeit der Anschauungen kundgiebt, so kann man doch das Werk, dessen Ausstattung eine gute ist, empfehlen. —p.

Buchner, Georg, Staatlich geprüfter Apotheker und Chemiker in München. Merkantilisches Drogen- und Chemikalien-Wörterbuch. Entworfen und zusammengestellt von FRIEDRICH BUCHNER. 4. Aufl. unter Mitwirkung praktischer Drogisten neu bearbeitet. I. Teil Lateinisch-Deutsch. II. Teil Deutsch-Lateinisch. 8° IV und 314 S. Leipzig 1890. GUSTAV GRÄBNER. Preis 4 M.

Enthält in alphabetischer Anordnung sämtliche Drogen und chemischen Produkte mit ihren Synonymen. Im ersten Teile sind die lateinischen Namen, im zweiten die deutschen Bezeichnungen vorangestellt, so daſs das ganze in der That als Wörterbuch aufgefaſst werden kann. Diejenigen Stoffe, welche nach dem Arzneibuche eine besondere Beschaffenheit besitzen müssen, sind, ebenso wie die zu den Giften gerechneten Präparate, die also eine besondere Vorsicht im Umgange erfordern, durch Zeichen kenntlich gemacht. Den Schluſs bilden einige Tabellen für den täglichen Gebrauch, sowie die reichsgesetzlichen Bestimmungen über den Verkehr mit Arzneimitteln vom 27. Januar 1890. Das Werkchen ist für die schnelle Orientierung in Laboratorien etc. sehr geeignet. —p.

Brouardel, P., Doyen de la Faculté de Médicine de Paris, u. **Ogier J.**, Directeur, du laboratoire. Le laboratoire de Toxicologie. Méthodes d'expertices toxicologiques travaux du Laboratoire. gr. 8° 224 S. Paris 1891. BAILLIÈRE et FILS.

Das Werk enthält Abhandlungen aus dem Toxikologischen Institute der Stadt Paris, in dem auch die forensischen Unterss. ausgeführt werden. Die Einleitung enthält die Entstehungsgeschichte dieses im Anfange der 80er Jahre gegründeten Laboratoriums, seine Organisation, eine Darlegung der Aufgaben, die dasselbe zu erfüllen hat, u. ein Personalienverzeichnis der Angestellten. — Der wissenschaftliche Teil zerfällt in 2 Abschnitte: Im ersten derselben werden die im erwähnten Institute mit Vorliebe zur Ausmittlung der Gifte jeder Art angewandten Methoden beschrieben

und einzelne der Apparate durch beigegebene Zeichnungen erläutert. Der zweite Abschnitt enthält eine Reihe von Abhandlungen der Direktoren und Assistenten, von welchen hier folgende erwähnt sein mögen.

LAFON, Untersuchungen über das Digitalin, neue Reaktionen des Morphins und Codeïns. — BROUARDEL, VULPIAN, SCHÜTZENBERGER, POUCHET und OGIER, Untersuchungen über das Colchicin; betrifft einen Giftmord durch dasselbe. — OGIER, Die Widerstandsfähigkeit des Colchicins bei der Fäulnis. — A. EPAGNON-DEZILLE, Beitrag zur gerichtsärztlichen Beurteilung von Colchicum u. des Colchicins. — OGIER und MINOVICI, Einfluſs der Ptomaine auf die Unters. der pflanzlichen Gifte. (Eine sehr eingehende und gute Arbeit. D. Ref.) — BROUARDEL, GABRIEL, POUCHET und OGIER, Unterss. über das Saccharin. — OGIER, Unterss. über die mit Kupfersalzen grüngefärbten Gemüse. — OGIER u. BERTRAND, Über Bleivergiftungen durch Mehle. — CHERBULIEZ, Das spektrophotometrische Verhalten des Kohlenoxydblutes (für die gerichtsärztliche Praxis). — POPOFF, Anwendung von Pikrinsäure für den Nachweis von Alkaloiden u. dgl. m.

Die Ausstattung dieses dem Gerichtschemiker und -arzte einen Schatz von Erfahrungen bietenden Werkes ist eine vorzügliche. —p.

Carrière, Justus, Berzelius und Liebig. Ihre Briefe von 1831—1845, mit erläuternden Einschaltungen aus gleichzeitigen Briefen von LIEBIG u. WÖHLER, sowie wissenschaftlichen Nachweisen, herausgegeben mit Unterstützung der kgl. bayer. Akad. der Wissensch. Mit Portraits von LIEBIG und BERZELIUS. VII u. 279 S. München u. Leipzig 1893. J. F. LEHMANN.

Der Vf., ein Enkel LIEBIG's und zugleich Verwalter des Liebigarchivs, welches LIEBIG's wissenschaftliche Korrespondenz umfaſst, hat uns den Briefwechsel der beiden Heroen u. Mitbegründer der modernen Chemie, sowie noch zahlreiche andere Briefe der Groſsmeister unserer Wissenschaft mitgeteilt. In dieser Korrespondenz liegt die Biographie dieser berühmten Forscher, es spiegelt sich darin das Geistes- und Empfindungsleben derselben ab. So kurze Zeit dieser briefliche Verkehr auch dauerte, bei der Aufrichtigkeit und Herzlichkeit, mit der er geführt wurde, giebt er ein vollständiges, in sich abgeschlossenes Bild von BERZELIUS und LIEBIG, von ihrer Persönlichkeit, ihrer Denkungsart und Thätigkeit. Gerade die Eigenschaften, welche BEEZELIUS und LIEBIG von Anfang an so sehr an einander bewunderten, die beiderseitige unbedingte Offenheit und Wahrheitsliebe und dabei die kalte und klare Ruhe des älteren Mannes auf der einen, die Lebhaftigkeit der Phantasie und die Reizbarkeit des jüngeren auf der anderen Seite, steigerten das Verhältnis zuerst bis zur innigsten Freundschaft und riefen dann Gegensätze hervor, die von Verschiedenheit der Meinung in wissenschaftlichen Fragen bald bis zur persönlichen Entfremdung führten. — Wir können das für die Geschichte der Chemie so wertvolle Buch nur auf das angelegentlichste empfehlen. Die Ausstattung des Werkes ist nach jeder Richtung hin eine gediegene. —p.

Berendes, Dr. J., Apotheker. Der angehende Apotheker. Lehrbuch der pharmazeutischen Hilfswissenschaft zum Gebrauch für den Unterricht der Eleven. I. Bd. Physik und Chemie. 142 Holzschn. und 1 Spektraltafel 8° XX und 558 S. Halle a. S. 1893. TAUSCH und GROSSE.

Das Lehrburch behandelt in leicht verständlicher Weise die für den Laboratoriumsgebrauch wichtigsten Lehren der Physik und Chemie und diejenigen Präparate, welche für den Apotheker von Wert sind. Es kann einem mäſsig gut veranlagten und vorgebildeten jungen Manne nicht schwer fallen, sich in diesen Disziplinen an der Hand des Buches zurecht zu finden. Man kann den Inhalt als ein richtig gewähltes Extrakt der für den werdenden Apotheker notwenigen physikalischen und chemischen Litteratur bezeichnen. Die Physik wird auf 140 Seiten behandelt, der Chemie gehört der übrige gröſsere Anteil. Präparation der Verbb. und Analyse sind ausgiebig berücksichtigt. Die Ausstattung und die Zeichnungen sind als gute zu bezeichnen. Das Buch kann warm empfohlen werden. —p.

Brockhaus' Konversationslexikon. 14te Auflage. Der sechste Band umfaſst die Artikel von Elektrodynamik bis Forum. Er stellt sich den fünf ersten Bänden ebenbürtig zur Seite. 52 Tafeln, darunter 6 Chromotafeln, 1 Lichtdruck, 12 Karten u. Pläne, sowie 259 Textabbildungen dienen zur Illustration. Der rasche

Fortschritt dieses in der Litteratur einzig und unerreicht dastehenden Universalwerkes verbürgt seine in Aussicht gestellte rechtzeitige Vollendung. Auch dieser Band liefert wiederum Zeugnis von der staunenswerten Vielseitigkeit und der gediegenen Gründlichkeit des Werkes, welches den Belehrung Suchenden wohl auf keinem Gebiete des menschlichen Wissens unbefriedigt lassen dürfte. —r.

Wanklyn, J. Alfred, Docent der Chemie der Universität Edinburg. Analyse des Wassers. Anleitung zur Untersuchung des Trinkwassers. Autorisierte Übersetzung der 8. Auflage von Dr. phil. **H. Borckert**. 8°. 8 u. 216 S. Charlottenburg 1893. Otto Brandner.

Für sanitäre Zwecke ist eine Wasseranalyse vollständig zu nennen, wenn sie Aufschluſs giebt über 1. feste Bestandteile, 2. Chlor, 3. freies und Albuminoidammoniak, 4. den zur Oxydation der organischen Substanzen erforderlichen Sauerstoff, 5. anorganische Bestandteile, insbesondere giftige Metalle. Diese Gegenstände werden im I. Teile des Werkes behandelt. Das 4. Kapitel desselben enthält eine genaue Beschreibung des von Wanklyn, Chapman und Smith 1867 zuerst beschriebenen *Ammoniakverfahrens* (Bestimmung der freien NH_3 und des durch Oxydation der Eiweiſskörper durch Permanganat entstehenden, mittels der Nessler'schen Reagenz), welches seitdem allgemeine Verbreitung gefunden hat. — Im II. Teile wird die Bestimmung des spez. Gewichts, des Kohlensäuregehaltes, der Rückstände, der Härte und der gelösten Gase und Dämpfe besprochen, und der III. Teil enthält Beispiele vollständiger Analysen der anorganischen Substanz. —r.

Patente.

A. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von beizenfärbenden Diazofarbstoffen aus Diamidosalicylsäure.* Die Diamidosalicylsäure liefert bei der Einw. von 2 Äquivalenten salpetriger Säure eine beständige Tetrazoverb., welche sich zur Herstellung von Disazofarbstoffen verwenden läſst. Man löst die Säure in Salzsäure, versetzt unter Eiskühlung mit 2 Mol. Nitrit und läſst die klare Tetrazolsg. zu der alkal. Lsg. von 2 Mol. einer Komponente einflieſsen. Man erhält so unter Anwendung von Dioxynaphtalin- oder Amidonaphtolsulfosäuren dunkelblaue bis schwarze Farbstoffe, welche Wolle mit Hilfe von Chrombeizen echt anfärben. (Patentbl. **14**. 539; DRP. 68 303. 11/6. 92.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines gelben basischen Farbstoffs der Auramingruppe aus symmelrischem Diäthyldiamidodi-o-tolylmethan.* Wird an Stelle des symmetrischen Dimethyldiamidodi-o-tolylmethans in dem Verf. des Hauptpatentes die entsprechende Äthylverb. verwendet, so entsteht ein auraminähnlicher Farbstoff, welcher die Baumwolle grünstichig gelb färbt. Das Diäthyldiamidodi-o-tolylmetan entsteht bei der Kondensation von Monoäthyl-o-toluidin mit Formaldehyd und bildet schwach gelbliche Tafeln, welche bei 92—93° schmelzen. Der Auraminfarbstoff krystallisiert aus A. in Blättchen und löst sich leicht in W.; beim Kochen mit Mineralsäuren tritt Entfärbung ein unter Ammoniakabspaltung. Durch Reduktion entsteht Diäthyldiamidotolylhydrol und Ammoniak. (Patentbl. **14**. 481; DRP. 68 004. 8/7. 92.; I. Zus.-Pat. zu 67 478. 10/5. 92. — C. **93**. I. 1055.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Auramingruppe aus symmetrischem Dimethyldiamidodiphenylmethan.* In dem Verf. des Hauptpatentes kann auch symmetrisches Dimethyldiamidodiphenylmethan verwendet und durch Verschmelzen mit Schwefel bei Ggw. von Ammoniak in ein Auramin übergeführt werden, welches Baumwolle etwas grünstichiger färbt als das gewöhnliche Auramin. Das Diphenylmethylderivat erhält man durch Kondensation von Monomethylanilin mit Formaldehyd in weiſsen, bei 56—57° schm. Tafeln. Der Farbstoff bildet ein gelbes, in W. u. A. leicht lösliches Pulver; er wird mit verd. Säure in Keton u. Ammoniak gespalten und giebt bei der Reduktion eine Leukoverb. (Patentbl. **14**. 481; DRP. 68 011. 23/8. 92. — II. Zus.-Pat. zu 67 478. 10/5. 92. — C. **93**. I. 1055 und I. Zus.-Pat. zu 68 004 vorstehend.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Farbstoffen der Indigoreihe.* Aus den Angaben der Patentschrift Nr. 63 218 ist bekannt, daſs Phenylglykokoll durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure sich in Indigosulfosäure umwandeln läſst. In ähnlicher Weise kann man, vom Methyl- und und Äthylphenylglykokoll ausgehend, zu Indigosulfosäuren gelangen, welche die bemerkenswerte Eigenschaft besitzen, die Wolle mit grüner Nuance zu färben. Zur Ausführung des Verfahrens trägt man das Glykokoll in rauchende Schwefelsäure von 25—70% Anhydridgehalt bei 10—40° C. ein. Sobald Lsg. eingetreten ist, wird in die Masse ein feuchter Luftstrom eingeblasen, bis eine Zunahme der Farbenintensität nicht mehr wahrzunehmen ist. Man gieſst dann die Fl. auf Eis und fällt den Farbstoff mit Kochsalz aus. Der Farbstoff löst sich leicht in W., nur wenig in A.; ebenso verhält sich das Produkt aus Äthylphenylglykokoll. Auf Wolle erzeugen beide im sauren Bade blaugrüne Nuancen. (Patentbl. **14**. 566; DRP. 68 372. 18/1. 91. — VI. Zus.-Pat. zu 54 626. 6/5. 90. — C. **91**. I. 560 und V. Zus.-Pat. zu 63 310. — C. **92**. II. 920.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Monofarbstoffen aus Amidsulfo-, bezw. Amidocarbonsäure und p-Xylidin.* p-Xylidin verbindet sich mit den Diazoverbindungen gewisser Amidosulfosäuren und Amidocarbonsäuren direkt zu Amidofarbstoffen, welche dadurch ausgezeichnet sind, daſs sie Wolle nicht nur im sauren Bade färben, sondern auch auf chromgebeizter Wolle ziehen.

Besonders wertvoll sind die Kompositionen mit Sulfanilsäure, Metanilsäure und m-Amidobenzoësäure. Die Produkte erzeugen orangegelbe Färbung. (Patentbl. **14**. 435. DRP. 67 991. 30/1. 92.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines blauroten Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin.* Wird die im Verf. des Hauptpatentes verwendete α-Naphtoldisulfosäure ε durch die α-Naphtoldisulfosäure *S* ersetzt, so erhält man einen Farbstoff, der sich ebenso wie derjenige des Hauptpatentes durch groſse Beständigkeit gegen Licht, Seife und Säure auszeichnet; er erzeugt sehr blaustichige Nuancen. (Patentbl. **14**. 482; DRP. 68 047. 30/11. 88.; I. Zus.-Pat. zu 63 951. 20/10. 88. — C. **92**. II. 1086.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von blauroten Azofarbstoffen aus Dehydrothio-ψ-cumidin.* Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpatentes und des ersten Zusatzes das Dehydrothio-m-xylidin durch das Dehydrothio-m-ψ-cumidin, so erhält man durch Kombination dieser Base mit den α-Naphtoldisulfosäuren ε und *S* wertvolle blaurote Baumwollfarbstoffe, welche mit den Eigenschaften der entsprechenden Farbstoffe aus Dehydrothio-m-xylidin den für manche Zwecke erwünschten Vorzug einer noch bläulicheren Nuance verbinden. (Patentbl. **14**. 482; DRP. 68 048. 30/11. 88. — II. Zus.-Pat. 63 951. 20/10. 88. — C. **92**. II. 1086 und I. Zus.-Pat. 68 047 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Beyer & Co., Elberfeld, *Darstellung von 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure.* Die α-Naphtoldisulfosäure *S* des Patentes Nr. 40 571 läſst sich durch Verschmelzen in 3 Teilen Ätznatron bei etwa 250° quantitativ in eine Dioxynaphtalinmonosulfosäure überführen, welche die beiden Hydroxylgruppen in der α_1 α_4- oder Peri-Stellung enthält. Ihre wässerigen Salzlsgg. werden auf Zusatz von wenig Chlorkalklsg. grün gefärbt; durch überschüssigen Chlorkalk verschwindet die Färbung. Eisenchlorid erzeugt einen schmutziggrünen Nd. Das saure Natronsalz krystallisiert in seidenglänzenden Blättchen; das saure Bariumsalz in haarfeinen Nädelchen. Die gesättigten Salze zeigen groſse Löslichkeit. Die freie Säure wurde aus dem Bariumsalz durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden und durch freiwilliges Verdampfen der Lsg. isoliert. Mit Diazo- und Tetrazosalzen liefert die α_1 α_4-Dioxynaphtalinmonosulfosäure Azofarbstoffe von groſser Lichtechtheit, welche zugleich als Beizenfarbstoffe Verwendung finden können. (Patentbl. **14**. 435. DRP. 67 829. 18/8. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 18. Juli 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. **No. 6.** **9. August.**

Apparate.

Max v. Recklinghausen, *Über das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550°.* Dasselbe liefs sich gut zur Siedepunktsbestimmung hochsiedender Substanzen verwenden, doch empfiehlt es sich, unmittelbar vor und nach Anstellung des Versuchs den K. von Schwefel (448°) genau unter den gleichen Bedingungen des Versuchs zu bestimmen.

Vf. hat ferner Verss. über den K. der *Schwefelphosphatverbb.* begonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1514—17. Lab. Heidelberg.) NERNST.

Johann V. v. Divis, *Apparat zur ununterbrochenen Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten.* (DRP. — Zus.-Patent zu Nr. 49 700.) Das *Baroskop* des Vfs. (**90**. I. 245) hatte bisher den Übelstand, dafs man die Fl. am Gefäfs, wo der Schwimmer *B* taucht, stets im konstanten Niveau zu erhalten hatte, wodurch eine genaue Angabe der wallenden oder kochenden Fll. nicht zu erlangen war. Aufserdem gab der federnde Hebel *A* eine unnötige Komplikation, welche seitdem beseitigt wurde. Den Schwimmer macht Vf. seitdem so schwer, dafs er in jeder Fl. schwimmt, ohne weder aus derselben heraus zu kommen, noch den Boden zu berühren. Denselben hängt er direkt u. mittels eines feinen Drahtes von beliebiger Länge an einer im Zeigergefäfs befestigten bogenförmigen Feder auf. Das Flüssigkeitsniveau braucht gar nicht konstant gehalten zu werden, da der Drahtquerschnitt gegenüber dem Querschnitt des Schwimmers so verschwindend klein erscheint, dafs es von keinem praktischen Belang ist, ob der Schwimmer etwas tiefer eintaucht oder nicht, solange als er die Fl. nicht verläfst und nirgends anstöfst.

Die Schwankungen u. Wallungen u. auch das Schäumen, Brausen oder Kochen der zu messenden Fl. oder auch die plötzlichen Dichtigkeitsunterschiede derselben haben keinen nachteiligen Einfluſs auf die Stetigkeit und Richtigkeit der Anzeige, was leider von dem früheren, nach dem Hauptpatent hergestellten Baroskop nicht immer behauptet werden konnte. Aufserdem ist der ganze Apparat bedeutend kompakter und zweckentsprechender konstruiert und eingerichtet.

Fig. 33 ist eine Vorderansicht des verbesserten Baroskops mit teilweisem Axenschnitt, Fig. 34 horizontaler Axenschnitt durch die Zeigerkapsel und Fig. 35 vordere Ansicht in die Zeigerkapsel.

B ist der Schwimmer, welcher an einem dünnen Draht *b* in einem geschlossenen Gefäfs *S* derart aufgehängt bleibt, dafs er aus der zu messenden Fl. nie herauskommt, noch auch irgendwo anstöfst. Die zu messende Fl. strömt durch *G* zu und fliefst bei *H* ab. Damit sie an den Schwimmer *B* nicht direkt anstofsen kann, so thut man gut, denselben durch eine Wand *c* zu schützen. Die Drahtaufhängung *b* wird sodann durch eine Säule oder ein Rohr *L* bis in die Zeigerkapsel D^1 geleitet, woselbst sie auf der Feder *r*, Bogen-, Spiral- oder Volutfeder befestigt ist u. dieselbe spannt. Diese Feder ist mit ihrem anderen Ende an der inneren Wand der besagten Kapsel befestigt u. wird so zu stellen sein, dafs der Draht *b* in der Axe spielt, und dafs der Schwimmer *B*, dessen Gewicht danach zu regulieren ist, stets in der Fl.

bleibt und nirgends anstöfst. Die Drahtaufhängung *b* geht durch die Gabel *g* ein… um die horizontale Spindel *a* drehbaren u. auf ihr befestigten Arme *A*, auf welch… ebenfalls der in das Zahnrädchen *m* greifende Zahnkranz *n* befestigt ist. Das Zahn… rädchen *m* sitzt auf der Zeigerspindel *X* fest, oder es ist auf dieser Spindel noch… innerhalb der Kapsel D^1 eine magnetische Nadel nahe an der dieselbe von der Kapsel… *D* teilenden Wand drehbar, während sich auf deren anderer Seite eine zweite Nadel… befindet, welche magnetisch von der ersteren mitbewegt wird und den Zeiger mit… nimmt, was übrigens bekannt ist. Gabel *g* wird vom Zeigerdraht mitgenommen, was… durch einen passenden kleinen Mitnehmer in ebenfalls bekannter Weise erreicht wird.

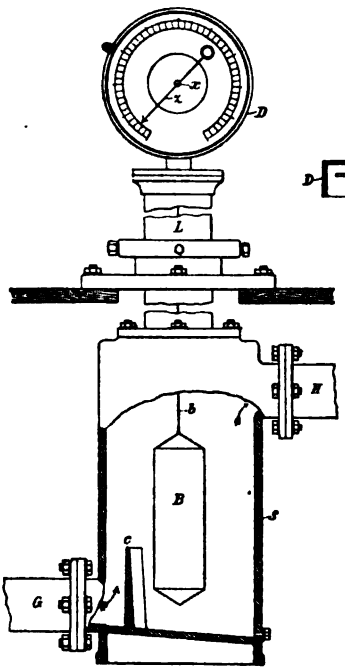


Fig. 33.

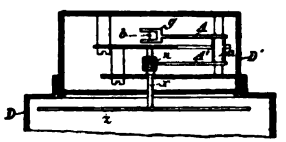


Fig. 34.

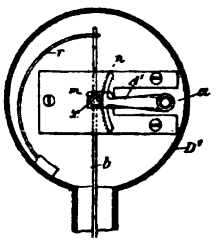


Fig. 35.

Bei jeder Änderung der Dichtigkeit variiert demnach auch die Höhenlage… Schwimmers *B*, wobei auch der Draht *b* eine vertikale Bewegung macht, welche… Änderung entspricht, den Arm *A* dreht und dadurch dem Zeiger *x* eine vergrö… positive oder negative Drehung erteilen mufs. Es ist selbstverständlich, dafs… statt Zeiger *x* auch eine entsprechende Einrichtung zum selbstthätigen Schreib… stetiger Registrierung in Verb. mit einem Uhrwerk ohne Schwierigkeit mit dem… besserten Baroskop verbinden kann. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1893. 555—56.) Arn…

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ferd. Tiemann, *Über die Beschlüsse des internationalen, in Genf vom 19.–22. April 1892 versammelten Kongresses zur Regelung der chemischen Nomenkl…* Die bereits (**92.** II. 1) mitgeteilten Beschlüsse werden jetzt auch in den Beri…

veröffentlicht und gleichzeitig erläutert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1595 bis 1631. 10/7.) WAGNER.

R. M. Deeley, *Eine neue Darstellung des periodischen Gesetzes.* (J. Chem. Soc. London **93**. 852—68. — C. **93**. I. 811.) ARENDT.

G. Magnanini, *Hypothese der Farben der Ionen.* (Z. physik. Chem. **12**. 56—63. — C. **93**. II. 141.) ARENDT.

W. R. Orndorff u. **J. White**, *Das Molekulargewicht von Wasserstoffsuperoxyd u. von Benzoylsuperoxyd.* (Z. physik. Chem. **63**. 63—73. — C. **93**. 8I. 188.) ARENDT.

H. Landolt, *Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich zersetzender Körper.* Es wäre denkbar, daſs die der Hypothese von PROUT entgegenstehende Abweichung der Atomgewichte gewisser Elemente von ganzen Zahlen sich darauf zurückführen ließe, daſs bei den Reaktionen, die zur Feststellung der Atomgewichte benutzt wurden, eine Zu- oder Abnahme des Gesamtgewichtes der reagierenden Substanzen dadurch zu stande käme, daſs die neu gebildeten Stoffe einen anderen *Äthergehalt* besitzen, als die ursprünglich angewandten. Um zu prüfen, ob bei gewissen Reaktionen wägbare Mengen Lichtäther durch die Glashüllen vollständig geschlossener Gefäſse ein- oder austreten, untersuchte der Vf. den Umsatz von Silbersulfat u. Ferrosulfat in Silber u. Ferrisulfat, von Jodsäure u. Jodwasserstoff in Jod u. Wasser, von Jod u. Natriumsulfit in Jodnatrium u. Natriumdithionat oder in Jodwasserstoff u. Natriumsulfat u. von Chloralhydrat u. Ätzkali in Chlf. u. Kaliumformiat.

Zur Aufnahme der Substanzen dienten U-förmige Glasgefäſse, in deren beide Schenkel die Lgg. der zur Rk. zu bringenden Substanzen gefüllt wurden; dann wurde zugeschmolzen, gewogen, durch Vermischung der Fll. die Rk. eingeleitet und wieder gewogen. Für jede Versuchsreihe dienten zwei Apparate von nahezu übereinstimmender Gröſse, denen Zusatzkörper beigefügt wurden, durch die das äuſsere Volum und das Gewicht der zwei Apparate nahezu gleich gemacht wurde. Hierauf wurde die genaue Bestimmung der Gewichtsunterschiede der auf das sorgfältigste gereinigten u. über Phosphorpentoxyd getrockneten Apparate vorgenommen, darauf in dem einen die Rk. vollzogen, der Gewichtsunterschied gegen den anderen festgestellt, darauf die Rk. im zweiten Apparat vollzogen und wieder gewogen. Für die Wägungen dienten Wagen von STUCKRATH in Berlin, RUEPRECHT in Wien und WESTPHAL in Celle. Die Wägungen erfolgten nach dem GAUSS'schen Verfahren. Von den Fehlerquellen konnten die geringe Volumdifferenz der beiden Apparate, die Veränderlichkeit der äuſseren dem Glas anhaftenden Wasserschicht bei wechselnder Luftfeuchtigkeit u. auf die Gefäſse geratene Fremdkörper keinen merklichen Fehler verursachen und haben auch thatsächlich keine Störungen herbeigeführt. Wichtiger konnten die durch ungleiche Temperatur der beiden Balkenarme herbeigeführten Störungen und mechanische Veränderungen in der Lage einzelner Teile der Wage werden. In einzelnen Fällen ergab sich eine kontinuierliche, langsame Zunahme der Gewichtsdifferenz zweier Apparate, die nur dadurch veranlaſst sein konnte, daſs in dem einen Apparate ein kleiner Sprung oder ein von einer Blase herrührender Kanal vorhanden war, durch welchen Fl. verdunstete.

Das Gewicht des Apparates betrug etwa 1 kg, das Gewicht der reagierenden Fl. etwa 100—400 g. Bei den Versuchen mit Silbersulfat und Ferrosulfat trat während der Rk. auf 100 g Reaktionsmasse berechnet immer eine Gewichtsverminderung von 0,076—0,146 mg ein. Ebenso fand immer eine Gewichtsverminderung bei der Rk. von Jodsäure mit Jodwasserstoff statt; sie betrug in 6 Verss. 0,003—0,089 mg. Wenn diese Gewichtsverluste durch den Austritt von Lichtäther bei der Abscheidung von Jod bedingt waren, so hätte bei den Versuchen, bei denen Jod

verbraucht wurde, nämlich bei der Rk. mit Natriumsulfit, eine Gewichtszunahme stattfinden müssen; eine solche von 0,001—0,067 zeigte sich in 2 Versuchen, in zwei anderen eine Abnahme von 0,020—0,066. Minimal war die Gewichtszunahme bei der Rk. von Chloralhydrat mit Ätzkali; sie betrug 0,003—0,006 mg. Der wahrscheinliche Fehler der Wägungen betrug in allen Versuchen etwa 0,010 mg; die beobachteten Ab- u. Zunahmen überstiegen denselben also in den meisten Fällen. Um zu prüfen, ob die bei der Rk. eintretende Änderung der mittleren Dichten die Ursache der Gewichtsveränderung sei, wurde ein Versuch angestellt, in dem ein fester Körper, das Chloralhydrat, in W. gelöst wurde, wobei die mittlere Dichte der unvermischten Substanzen von 1,5557 auf 1,4787 nach vollzogener Auflösung herabging. Eine Gewichtsänderung fand hierbei nicht statt.

Aus den Verss. folgt, daſs in keinem Falle eine Gewichtsänderung während der Rk. durchaus einwandsfrei nachgewiesen ist; es wäre nicht unmöglich, daſs in den Verss., in welchen stets Gewichtsabnahme stattfand, Temperaturschwankungen des Wagenraumes die Wägungen immer nach derselben Richtung beeinfluſsten. Wären aber auch die erhaltenen Gewichtsabnahmen wirklich durch Abgabe von Lichtäther durch die Glaswandungen hervorgerufen, so könnten solche Gewichtabnahmen das Resultat der Atomgewichtsbestimmungen nicht beeinflussen, da die Fehler bei diesen gröſser sind als die Korrektionen, die die Atomgewichte unter Berücksichtigung dieser Gewichtsabnahmen erfahren müſsten. So würde, wenn wirklich eine Gewichtsabnahme bei der Rk. von Silbersulfat mit Ferrosulfat stattfände, bei Berücksichtigung derselben das Atomgewicht des Silbers um 0,0009 erhöht werden müssen. Die aus den verschiedenen Analysen sich ergebenden Zahlen variieren aber schon in der zweiten Dezimale. Keinesfalls genügen die Abnahmen, um das Atomgewicht des Silbers einer ganzen Zahl zu nähern. Für die Chemie würden also die Gewichtsänderungen, auch wenn sie mit Sicherheit nachgewiesen wären, ohne Bedeutung sein. In physikalischer Beziehung wäre es aber von groſsem Interesse, noch genauer festzustellen, ob die bei einzelnen Rkk. konstant beobachteten und noch nicht genügend aufgeklärten Gewichtsabnahmen wirklich bestehen. (Math. natw. Mitt. Berlin 1893. 187—220. [12/3.* 91. 4/2.* 92.]; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1820—30. 24/6. [10/6.] Berlin. II. Chem. Inst. d. Univ.; Z. physik. Chem. **12**. 1. 18/7.; Sep. v. Vf.) Bodl.

A. Naccari, *Osmotischer Druck.* Vf. meint, vor der Aufstellung einer allzuweit gehenden Analogie zwischen osmotischem Druck und Gasdruck warnen zu müssen, erklärt sich jedoch mit den wesentlichen Schlüssen aus jener Analogie einverstanden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 1893. II. 237—39. [19/3.*]; Gaz. chim. ital. **23**. 535—37.) Nernst.

M. Rogow, *Über Volumänderungen in wässerigen Lösungen.* Vf. rekapituliert die bekannten Gesetze über die Volumänderung bei der Neutralisation einer Basis durch eine Säure in verd., wss. Lsg. u. reproduziert die entsprechenden Tabellen aus Ostwald's Lehrbuch. (Z. physik. Chem. **11**. 657—60. 30/5.) Nernst.

J. J. van Laar, *Die Bestimmung des kritischen Volums.* Vf. erklärt sich mit der Methode von Matthias und Cailletet, welche bekanntlich die kritische Dichte gleich dem von der Temperatur unabhängigen Mittel zwischen D. im gasförmigen u. D. im fl. Zustande setzen, einverstanden; die Berechnungen, die Vf. an der Hand der Theorie von van der Waals anstellt, führen jedoch nicht über die bisherigen rein empirischen Ergebnisse hinaus. (Z. physik. Chem. **11**. 661—64.) Nernst.

J. J. van Laar, *Bemerkung über eine Notiz von Hans Cornelius. (Mit einer Textfigur.)* Vf. macht auf das Irrtümliche der Einwände von Cornelius (**93**. I. 922) gegen Clausius aufmerksam, worauf bereits in dem betr. Referat hingewiesen wurde. (Z. physik. Chem. **11**. 665—67. Middelburg.) Nernst.

S. Bugarszky, *Studien über chemische Gleichgewichtszustände. Erste Mitteilung.* Wie schon BERSCH (**91**. II. 834) untersucht hat, löst sich gelbes Quecksilberoxyd reichlich in der Lsg. eines Halogensalzes auf; Vf. überzeugte sich von dem schnellen Eintritt des Gleichgewichtes und bestimmt die Löslichkeit von Quecksilberoxyd in einer Reihe von Bromkaliumlsg., deren Konzentration von 0,1 bis 1,5 normal variierte. Bezeichnet p die Konzentration des KBr und x die Zahl der gelösten Äquivalente HgO pro Liter, so soll nach Vf. das Gesetz der Massenwirkung, angewandt auf die Rk.:

$$2KBr + HgO + H_2O = 2KOH + HgBr_2,$$

indem die aktive Masse von HgO und H_2O konstant zu setzen ist:

$$\frac{p-x}{x^2} = \text{konst.}$$

liefern. Diese Gleichung bewährt sich aber nicht, weil die elektrolytische Dissociation nicht berücksichtigt ist, die als Komplikation störend eingreift. Eine Berechnung nach den von der Dissociationstheorie geforderten Formeln ist zunächst noch nicht ausführbar, weil die Dissociation des $HgBr_2$ nicht bekannt ist und obendrein vermutlich eine Bildung von Doppelsalz aus Quecksilberbromid u. Bromkalium störend dazwischen tritt; doch läßt sich zeigen, daß wenigstens der Gang der Zahlen der von den modernen Theorien geforderte ist. Empirisch findet sich, daß der Ausdruck:

$$\frac{1}{v^{1,225}} \cdot \frac{p-x}{x^2},$$

worin v die Anzahl Liter bedeutet, die ein Äquivalent Quecksilberbromid enthält, sehr gut konstant ist. (Z. physik. Chem. **11**. 668—75. 30/5.) NERNST.

G. Tammann, *Über die Binnendrucke in Lösungen. (Mit einer Textfigur.)* Der im Innern einer Fl. herrschende Druck ist gleich der Summe von äußerem Druck und Binnendruck; könnte man letzteren ändern, so müßte es möglich sein, durch gleiche Variation des äußeren Drucks im entgegengesetzten Sinne die Wirkung der Änderung des ersteren aufzuheben. Nun wird durch Vermehrung des äußeren Druckes die Temperatur des Maximums der D. des W. erniedrigt; da Vf. annimmt, daß in Lsgg. der Binnendruck größer sein soll als in reinem W., so muß das Gleiche durch Auflösen von Salzen in W. erreicht werden, was die Erfahrung bestätigt. Zur Aufstellung quantitativer Beziehungen sind jedoch die Beobachtungen auf diesem Gebiete zu spärlich. Da bei Vermehrung des äußeren Druckes um 57 Atm. die Temperatur des Dichtemaximums von reinem W. um 1° sinkt, so müßte die Zunahme des Binnendruckes ΔK in einer Lsg., deren Dichtemaximum um t° erniedrigt ist,

$$\Delta K = 57\,t$$

betragen.

Da die Kompressibilität von Fll. mit steigendem Druck abnimmt, so ist nach Vf. zu erwarten, daß die Kompressibilität von Lsgg. kleiner als die des Lösungsmittels ist. Hier findet sich sogar eine ungefähre quantitative Bestätigung, indem die Erniedrigung der Kompressibilität von Lsgg. um so größer ist, je größere Beträge die oben eingeführte Erniedrigung des Dichtemaximums t besitzt.

Mit steigenden äußerem Druck wächst die thermische Ausdehnung des W.; dementsprechend sind auch die Ausdehnungskoeffizienten von Lsgg. größer als die des reinen W., da sich in ihnen nach dem obigen das W. unter größerem Binnendruck befindet. Es scheint sogar, als ob die Volumkurven von W. und Lsg. koinzidieren, wenn sie auf gleichen Binnendruck bezogen werden. (Z. physik. Chem. **11**. 676—92. Dorpat.) NERNST.

Anorganische Chemie.

W. Ramsay und **J. Shields**, *Notiz über den Siedepunkt von flüssigem Stickoxydul bei Atmosphärendruck, und über den Schmelzpunkt von festem Stickoxydul.* (J. Chem. Soc. London **93**. 833—37. — C. **93**. I. 924.) ARENDT.

Anton Thum, *Beiträge zur Kenntnis der untersalpetrigen Säure.* Vf. erhielt untersalpetrige Säure auch durch Einw. von HCl-Hydroxylamin auf Natriumnitrit. Indem er die Hyponitrose wegen ihrer Dibasicität als $N_2O_2H_2$ betrachtet, stellt er folgende Gleichung auf:

$$HONH_2 + ONOH = H_2O + HON{=}NOH.$$

Weiter bildet sich Hyponitrose auch durch Einw. von HgO oder CuO auf alkal. Hydroxylaminlsg. Zur Bestimmung der gebildeten Oxydationsstufen des Stickstoffs titriert Vf. in alkal. Lsg. mit Permanganat. Untersalpetrige S. wird dabei glatt in salpetrige S., Hydroxylamin zu einem seinem Sauerstoffgehalt nach genau in der Mitte zwischen Hyponitrose und salpetriger S. liegenden Produkt, vielleicht dem Azooxykörper $O{<}^{NOH}_{NOH}$ oxydiert. Durch daneben gehende Titration mit Permanganat in s. Lsg. läfst sich die salpetrige S. bestimmen. — Versuche, freie Hyponitrose aus trocknem Silberhyponitrit und H_2S darzustellen, schlugen fehl. Die freie S. zersetzt sich explosionsartig. Die wss. Lsg. der S. ist selbst beim Kochen gegen Alkalien u. SS. ziemlich beständig. Bei längerem Stehen zersetzt sie sich, besonders bei Ggw. von wenig Alkali. Durch salpetrige S. wird sie rasch zersetzt. Ein Beweis für die Dibasicität der Hyponitrose ist auch ihr Verhalten gegen Alkalien bei Ggw. von Phenolphtaleïn. Es tritt nämlich Rotfärbung ein, wenn die zur Bildung des s. Salzes notwendige Menge Alkali überschritten wird. Auf Methylorange wirkt Hyponitrose nicht ein. Entgegen älteren Angaben konstatiert Vf., dafs Hyponitrose aus s. Jodkaliumlsg. weder Jod frei macht, noch andererseits die Blaufärbung von Jodstärkekleister durch salpetrige S. verhindert. Gegen reduzierende Mittel ist sie in alkal. wie in s. Lsg. ziemlich beständig. (Monatshefte f. Chemie **14**. 294—310. [16/3.*] Anat. Lab. Deutsch.-Techn. Hochsch. Prag.) MUHLERT.

Gustav Sebor, *Studie über das Antimonblau.* Das Antimonblau (BÖTTGER, **72**. 272; KRAUS, **73**. 541) bildet sich durch einen Oxydationsvorgang, den man mittels der Luft oder Kaliumchlorats oder Salpetersäure einleiten kann. Der aus Antimonchlorür und Kaliumferrocyanid unter Luftabschlufs erzeugte Nd. bleibt weifs. Es handelt sich also hier um einen analogen Vorgang, wie bei der Berlinerblaudarstellung aus Eisensulfat und gelbem Blutlaugensalz. Für die praktische Herstellung des Antimonblaues l. man Antimonsulfid in konz. Salzsäure auf, filtriert die Lsg. und mischt das mäfsig verd. Filtrat unter Kochen mit konz. gelber Blutlaugensalzlsg. u. etwas Kaliumchlorat oder Salpetersäure. Der Nd. wird bei 100° getrocknet. Auch mit Kaliumferricyanid kann man das Antimonblau erhalten. Der nach dem geschilderten Verf. erhaltene Farbstoff übertrifft durch seinen violetten Glanz alle bisherigen Präparate.

Ein anderes Antimonblau wurde durch Vermischen von Antimonchlorür und Kaliumferrocyanid, ohne Rücksicht auf dessen Konzentration, und durch Zusatz von einem grofsen Überschufs an W. erhalten. Das auf diese Weise erzielte Blau war hell und bestand nicht nur aus einer Verb. von Fe_2O_3 mit Sb_2O_3, sondern enthielt noch basisches Antimonchlorür von der Zus.: $\left\{\begin{matrix} Sb_2O_3.2SbOCl \\ Sb_4O_5Cl_2.Sb_2O_2Cl \end{matrix}\right\}$. Ein möglichst reines Antimonblau ergab 30,28% Fe, 2,422% Sb, 5,828% H_2O, 0,712% Cl, 0,323% O,

60,435% CN (aus dem Verluste berechnet). Das nach obigem Verf. hergestellte Blau ist in der Kälte unl. in HCl, H_2SO_4, HNO_3; beim Kochen mit HCl oder H_2SO_4 wird Blausäure abgespalten. Verdünnte Natron- oder Kalilauge, sowie NH_3 greifen es nur in der Wärme an. Zum Unterschiede von Berlinerblau wird es selbst beim Kochen mit einer Lsg. von Ammoniumoxalat oder -tartrat nicht gel. Salpetersäure verwandelt es in der Hitze in ein graugrünes Präparat. (Casopis proprumsyl chemicky **3**. 216; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 174. 1/7.) PROSKAUER.

Georg Buchner, *Über eine lösliche kolloïdale Modifikation des Bariumsulfats.* Werden konz. Lsgg. von Bariumacetat (40%ige Lsg.) und Aluminiumsulfat (60%ige Lsg.) in äquimolekularen Mengen mit einander vermischt, so gestehen sie zu einer dicklichen, durchscheinenden, kleisterartigen Fl. Dieselbe scheidet erst bei längerem Stehen oder beim Verdünnen mit W. sofort gew. $BaSO_4$ aus. Bringt man die M. auf ein Filter, so erhält man ein klares Filtrat, welches auf Zusatz von W. gleichfalls gew. $BaSO_4$ abscheidet. Vf. stellt weitere Unterss. dieser merkwürdigen Erscheinung in Aussicht. (Chem.-Ztg. **17**. 878.) MUHLERT.

J. Gibson, *Beryllium.* (J. Chem. Soc. London. **63**. 909—22. — C. **93**. I. 512.) ARENDT.

Organische Chemie.

Bruno Grützner, *Über einen krystallisierten Bestandteil der Früchte von Picramnia Camboita Engl.* Aus den getrockneten Früchten der in tropischen Gebirgsgegenden häufigen Picramnia Camboita Engl., welche von den Eingeborenen als ein Spezifikum gegen Sumpffieber gerühmt werden, hat Apotheker PECKOLT in Rio de Janeiro durch Ausziehen mit PAe. einen krystallisierten Stoff gewonnen. Vf. hat denselben weiter untersucht. Durch Abwaschen mit kaltem A., von Harzen befreit und Umkrystallisieren aus h. A. gereinigt, stellt derselbe rein weiße, verfilzte, seideglänzende Krystallnadeln dar, F. 50,5°. Dieselben fühlen sich fettig an, sind geruch- und geschmacklos und unl. in W., ll. in h. A., PAe., Bzl. Der Körper ist scheinbar das Triglycerid einer Fettsäure der Zus. $C_{18}H_{32}O_2$, wohl identisch mit der von ARNAUD (**92**. I. 281) aus den Samen von Picramnia Sow. erhaltenen *„Taririsäure"*. Dieselbe kennzeichnet sich als ungesättigte S. durch die Additionsfähigkeit von Halogenen. (Chem.-Ztg. **17**. 879—80.) MUHLERT.

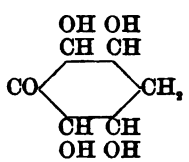
Gasselin, *Einwirkung von Borfluorid auf Aceton.* Reines Aceton giebt mit Borfluorid eine bei 35° schm. Molekularverb., welche sich bei 50° zersetzt unter Bildung von Dehydratationsprodukten des Acetons, KW-stoffen, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} etc. und von Ketonen $C_nH_{2n-4}O$, $C_nH_{2n-6}O$ etc. Die von LANDOLPH bei dieser Rk. erhaltenen Verbb. verdanken ihren Ursprung der Ggw. von Methylalkohol im Aceton. Es konnte von diesen Verbb. das *„α*-Fluorboraceton" mit der bei 126° schm. Verb. $BF_3 + (CH_3)_2O$, das *„β*-Fluorboraceton" mit dem Difluorhydrin $B{<}^{F_2}_{OCH_3}$, K. 87°, F. 41,5°, u. das „Boraceton" mit dem Trimethylborat, $B(OCH_3)_3$, oder vielleicht dem Monofluorhydrin, $B{<}^{F}_{(OCH_3)_2}$, identifiziert werden. Von den „fluorwasserstoffsauren Acetonen", die bei der Zers. des *α*-Fluorboracetons durch W. entstanden sein sollen, wurde die „Monofluorwasserstoffverb." als ein Gemisch von Methylalkohol, Methyloxyd und Fluorwasserstoff, die „Difluorwasserstoffverb." als Methyloxyd, in welchem Fluorwasserstoffgas gelöst ist, erkannt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 483—84. [9/6.*] 5/7.) BODLÄNDER.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **C. Beadle**, *Neue Cellulosederivate und deren industrielle Anwendungen.* Im Anschluſs an die früheren Mitteilungen (S. 32)

über die Produkte der Einw. von CS_2 auf Cellulose, die mit Alkalien behandelt ist, besprechen die Vff. die theoretische und namentlich die praktische Bedeutung der dargestellten Cellulosederivate und der aus ihnen regenerierten Cellulose. Die praktische Verwendbarkeit der Cellulosenatriumxanthate beruht auf ihrer Eigenschaft, bei grofsem Gehalt an CS_2 und Alkali mit W. sehr zähflüssige Lsgg. zu geben bei geringerem Gehalt an CS_2 u. Alkali gelatinöse Massen zu bilden, welche die Form der Unterlage sehr scharf annehmen. Diese Produkte sind unbeständig und dissocieren sich durch die Einw. verschiedener Agenzien, namentlich durch Erwärmung auf 80—90°, in reines Cellulosehydrat und sulfocarbonsaures Natrium, das durch W. ausgewaschen werden kann. Das Cellulosehydrat behält dabei die Form, welche die Verb. mit CS_2 und Alkali angenommen hatte. Es läfst sich auf diesem Wege Cellulose in die verschiedensten Formen bringen, von feinsten Häuten bis zu festen hornähnlichen Massen.

Aus den Eigenschaften dieser Verbb. ergeben sich zahlreiche technische Verwendungen für dieselben. Die zähflüssige Lsg. läfst sich als Klebstoff verwenden zum Ersatz für Leim, Gummi, Kautschuklsg. etc. Eine fernere Verwendung ist zum Füllen und Appretieren von Geweben; diese Füllung kann während des Bleichprozesses unmittelbar nach der Behandlung mit kochenden Alkalien vorgenommen werden, und die zugeführte Cellulose widersteht vollkommen allen weiteren Prozessen, namentlich dem eigentlichen Bleichprozefs. Eine solche Füllung mit demselben Stoff, aus dem das Gewebe selbst besteht, würde natürlich sehr grofse Vorzüge besitzen. Abgüsse und Formen plastischer Gegenstände, die mit der M. hergestellt werden, behalten beim Auswaschen und Eintrocknen ihre Form. Endlich lassen sich verschiedene Gebrauchsgegenstände aus fester Cellulose herstellen. Versuche über die Aufnahme von Farbstoffen durch das Cellulosehydrat, über die Verwendung desselben zu Films als Ersatz der Trockenplatten für photographische Zwecke und über andere Verwendungsarten sind noch nicht abgeschlossen.

Die Vff. glauben, dafs das einfachste Molekül der Cellulose die Formel $C_6H_{10}O_5$ hat, dafs aber dieses, wie die Verss. mit langsamer Entziehung von CS_2 und Alkali aus dem Cellulosexanthat ergeben (vgl. S. 32), sich zu immer komplexeren Molekülen polymerisiert. Die Cellulose ist wahrscheinlich aus Gruppen von der nebenstehenden Form aufgebaut, u. diese Gruppen associieren sich, indem CO der einen mit CH_2 der anderen Gruppe unter Bildung des Zwischengliedes $=CH-C(OH)=$ reagiert. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 498—501. London Section. [5/6.*] 30/6.) BODLÄNDER.



Eug. Bamberger und **L. Seeberger**, *Über die Konstitution des Dicyandiamids.* Die Cyanguanidinformel, $NH:C(NH_2).(NH.CN)$, wird durch die Reduktion des Dicyandiamids mit Zink und HCl in der Kälte bestätigt. Es entsteht Methylamin und Guanidin, ersteres ist wahrscheinlich wieder das Reduktionsprodukt aus primär gebildeter Blausäure. Diese kann man als Zersetzungsprodukt des Dicyandiamids nachweisen, wenn man es mit Hydroxylamin kocht. Es entweicht CO_2 und N_2O, der Rückstand entwickelt — noch heifs — mit H_2SO_4 Blausäure. Läfst man den Rückstand einen Tag stehen, so setzt sich etwas Ammelin ab. — Zum Nachweis des Dicyandiamids kann man es mit Essigsäure kochen und mit NaOH und wenig $CuSO_4$ versetzen, wo dann die rosenroten Krystalle des Kupferguanylharnstoffes auftreten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1583—87. 26/6. [15/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Wilhelm Hosaeus, *Über die Einwirkung von Natrium auf o-Dibrombenzol.* Das Ausgangsmaterial wurde folgendermafsen hergestellt nach Angaben von SCHIFF

(**90**. II. 911). Monobrombenzol wird zunächst durch Salpeters. 1,53 bei Eiskühlung in das p-Nitrobrombenzol, F. 128°, übergeführt, dieses dann bei Ggw. von Eisenchlorid mit Brom im Rohr während 50 Stunden auf 90° erhitzt und das erhaltene Dibromnitrobenzol reduziert. Das erhaltene Dibromanilin wird in kaltem A. gelöst, mit der berechneten Menge konz. H_2SO_4 versetzt, wobei das Sulfat breiförmig ausfällt, Äthylnitrit in geringem Überschuſs zugesetzt und ganz allmählich zum Kochen erhitzt. Der A. wird nun abdestilliert, wobei schon etwas Dibrombenzol mit übergeht, u. der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Man erhält so schlieſslich ca. 50% der theoretischen Ausbeute an o-Dibrombenzol. Durch Einw. von metallischem Natrium auf die Lsg. des o-Dibrombenzols in trocknem Ä. wurde nur, neben etwas Bzl. und Diphenyl, ein in Ä. l., durch L. in Bzl. und Ausfällen mit A. gereinigter Körper erhalten. Derselbe stellt ein gelbes, amorphes Pulver dar, F. 280—290°. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zu der Formel $C_{78}H_{52}Br_2$. Die Verb. ist also isomer mit den von GOLDSCHMIEDT (**86**. 310) aus m- u. p-Dibrombenzol erhaltenen Verbb. u. besteht anscheinend aus 13 mit einander verknüpften Phenylenresten, deren beide endständige noch je ein Bromatom enthalten. Eine weitere Verkettung von Phenylenresten gelang nicht. Bei Verss., dies vermittels derselben Rk. zu erreichen, wurde stets der unveränderte Körper $C_{78}H_{52}Br_2$, F. 280—290°, zurück erhalten. (Monatshefte f. Chemie **14**. 323—32. [18/5.*] Lab. Deutsch.-Techn. Hochsch. Prag.)
MUHLERT.

C. Willgerodt, *Über o-Chlorjodoso- und o-Chlorjodobenzol.* I. *o-Chlorjodosobenzol und Derivate.* 1. *o-Chlorphenyljodidchlorid*, $ClC_6H_4(JCl_2)$, zersetzt sich bei 95—98°; 2. *o-Chlorjodosobenzol*, $ClC_6H_4(JO)$, weiſsgelb, explodiert bei 83—85°; 3. *o-Chlorphenyljodacetat*, $C_6H_4Cl[J(O_2C_2H_3)_2]_4$, Säulen aus Eg., F. 140°; 4. *o-Chlorphenyljodchromat*, $ClC_6H_4(JO_4Cr)$, braunrotes Pulver, explodiert bei 56—57°. II. *o-Chlorjodobenzol*, $ClC_6H_4.(JO_2)$, beim Kochen der Jodosoverb. mit W., Nadeln, explodiert bei 203°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1532—34. 26/6. [12/6.] Freiburg i. B.)
WAGNER.

Rud. Wegscheider, *Über Opiansäureäthylester.* Derselbe konnte erhalten werden entweder durch Erwärmen von opians. Silber mit Jodäthyl in Alkohollsg. oder durch Behandeln von Säurechlorid mit kaltem A. Derselbe wird, nachdem freie Opians. durch dünnes NH_3 entfernt ist, durch Umkrystallisieren aus A. und fraktionierte Fällung mit W. gereinigt und bildet Nadeln vom F. $63^1/_2$—$64^1/_2$°. Der Ester ist ebenso wie der Methylester schwer verbrennlich, wogegen die ψ-Ester leicht verbrennlich sind. (Monatshefte f. Chemie **14**. 311—13. [12/5.*] I. Chem. Univ.-Lab. Wien.) MUHLERT.

Johannes Wislicenus, *Über Ringketone.* Wirken die vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms in den durch die Lage der Ecken des umschriebenen Tetraeders zum Mittelpunkte gegebenen Richtungen so müssen im Falle einwertiger gegenseitiger Bindung der Kohlenstoffatome die Pentacarbonidringe die beständigsten sein und auch am leichtesten entstehen. Die Adipinsäure und ihre durch Ersetzung von Kernwasserstoffatomen durch andere Reste gebildeten Derivate sollten demnach am glattesten durch trockene Destillation ihrer Kaliumsalze in Ringketone übergehen, z. B. adipinsaures Calcium in *Ketopentamethen* oder Cyklopentanon:

$$CH_2\begin{cases}CH_2-CO.O\\CH_2-CH_2.CO.O\end{cases}Ca = \begin{matrix}O-Ca\\|\\CO-O\end{matrix} + CH_2\begin{cases}CH_2-CO\\CH_2-CH_2\end{cases}.$$

Solche cyklisch geschlossenen Ketone mit Methengruppen an beiden Seiten des Carbonyls müssen bei der Oxydation unter Aufspaltung ein Molekül einer zweibasischen Säure liefern und nicht, wie bei den Ketonen mit offenem Kerne, in zwei Moleküle einbasischer Säuren auseinander fallen:

$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_3 + 3O = 2CH_3{-}COOH;$$
$$CH_2\begin{<}CH_2{-}CO\\CH_2{-}CH_2\end{>} + 3O = CH_2\begin{<}CH_2{-}COOH\\CH_2{-}COOH\end{>}$$

Über die ersten diesbezüglichen Untersuchungen des Vfs. (in Gemeinschaft mit W. HENTZSCHEL, E. KÖNIG, H. BENEDIKT) wurde in Heidelberg (**89**. II. 666) kurz berichtet. Die weiteren Unterss. bezweckten einerseits die Gewinnung zahlreicher Derivate des Ketopentamethens, andererseits den Versuch, Ketone auch kohlenstoffreicherer Ringe, d. h. höhere Polymethene, darzustellen, und eventuell das Suberon als ein „Ketoheptamethen" oder „Cykloheptanon" nachzuweisen.

Ähnliche Arbeiten erschienen seither von ZELINSKY, SEMMLER (**93**. I. 297), A. v. BAEYER (**93**. I. 518) und MARKOWNIKOFF (**90**. I. 711). (LIEBIG's Ann. **275**. 309—12. 18/5. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Hentzschel und **J. Wislicenus**, *I. Adipinketon*. Entwässertes adipinsaures Calcium liefert bei der trockenen Destillation aus einer mit Metallmantel umgebenen kleinen Glasretorte ein brenzlich riechendes, leicht bewegliches Öl (K. 128—130°), welches aus *Adipinketon*, C_5H_8O (K. 130—130,5°, korr., gleicht bewegliche Fl. von pfefferminzartigem Geruch; $D^{21,5}_4$. 0,9416, ll. in Ä., zwl. in W.) und einer geringen Menge eines bläulichen, an der Luft bräunlichgelb werdenden Öles (K. 139—141° bei 30 mm), wahrscheinlich $C_{10}H_{14}O$ zusammengesetzt, besteht. Letztere Verb. ist vermutlich durch Kondensation zweier Moleküle des Adipinketones unter Wasseraustritt entstanden:

$$2C_5H_8O = H_2O + C_{10}H_{14}O.$$

Das Adipinketon liefert das *Oxim*, $C_5H_8.N.OH$ (F. 56,5°; K. 120—121° bei 45 mm; K. 196—196,5° bei 756 mm, glasglzd., spröde Prismen aus w. gesättigter PAe.-Lsg.; sll. in A., Ä.; wl. in k. Petrolpentan, l. in w. Petrolpentan), u. wird sehr leicht (explosionsartig beim Erwärmen mit verd. HNO_3. D. 1,2) zu *Glutarsäure*, $C_5H_8O_4$ (F. 180 bis 182°, glzd. Prismen aus sd. gesättigter Bzl.-Lsg.), und etwas Bernsteinsäure (F. 180 bis 181°) oxydiert. Dem glutarsauren Barium kommt die Formel $5C_5H_6BaO_4 + 2\,5H_2O$ zu.

Die Bildung der Glutarsäure in fast theoretischer Menge ist für die Ringformel des Ketons beweisend, u. muſs infolge der Analogie auch das Suberon, aus welchem durch Oxydation nach DALE u. SCHORLEMMER die Pimelinsäure entsteht, ein Ringketon der Formel $C_4H_8\begin{<}CH_2\\CH_2\end{>}CO$ sein. (LIEBIG's Ann. **275**. 312—17. 18/5. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Willibald Hentzschel, *II. Adipinketon aus Holzölen*. Das von CLAISEN (1875) und PINNER (1882) aus den bei der Rektifikation des rohen Holzgeistes gewonnenen Nachläufen, den sogen. Holzölen, isolierte Öl, welches diese Forscher identisch mit dem Dumasin, $C_{10}H_{16}O$ (KANE, HEINTZ, FITTIG), hielten, war nach Vf. unreines Adipinketon.

Die beim Durchfraktionieren der Holzöle mittels des HEMPEL'schen Dephlegmators gewonnenen Fraktionen von 120—140° geben mit sirupförmiger Natriumsulfitlsg. krystallinische Abscheidungen, und die um 130° übergehenden erstarren damit sogar unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Es wird nun scharf abgesogen und gepreſst, und aus dem Preſskuchen nach dem Waschen mit A. und Ä. mittels warm gesättigter Sodalsg. noch etwas pyridinhaltiges Adipinketon abgeschieden. Der Pyridingehalt wird durch Schütteln mit gesättigter Oxalsäurelsg. entfernt, was am besten schon vor der Fraktionierung von 2 zu 2° in der Fraktion 120—140° geschieht. Der reine Körper C_5H_8O zeigte alle Eigenschaften des Adipinketons (s. vor. Abh.), u. ergab dessen Menge in den rohen Holzölen meistens 3—4% Ausbeute. In einem Falle

wurden 7,5% erhalten. (LIEBIG's Ann. **275**. 318—22. 18/5. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

J. Wislicenus und **W. Hentzschel**, III. *Der Pentamethenylalkohol und seine Derivate.* Ketopentamethen wird durch nascenten Wasserstoff (Einw. von metall. Natrium auf eine mit dem gleichen Vol. W. versetzte äther. Lsg.) leicht zu *Pentamethenylalkohol* (I), $C_5H_{10}O$ (K. 139°; $D^{21,5}_4$. 0,9395, farbloses Öl von amylalkoholähnlichem Geruch, swl. in W.), reduziert. Dieser giebt bei der Oxydation neben wenig Bernsteinsäure Glutarsäure und liefert als Derivate: 1. Pentamethenyljodür, C_5H_9J (K. 164—165°, resp. korr. 166—167° bei 754 mm; D^{22}_4. 1,6945, farbloses, am Licht sich färbendes Öl), aus dem Alkohol durch Sättigen mit HJ unter Eiskühlung. — 2. Bromür, C_5H_9Br (K. 136—138°; D_4. 1,3720, farblose Fl.), mittels gasförm. HBr.

I $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CH.OH\end{matrix}$; II $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CH.NH_2\end{matrix}$; III $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$

— 3. *Pentamethenylamin* (II), $C_5H_9.NH_2$ (K. 106—108°, stark alkalisch, farblose, etwas dickliche, stark fischartig ammoniakalisch riechende Fl., mit W. in jedem Verhältnis mischbar), erhalten in theoretischer Ausbeute durch Reduktion der Lsg. des Oxims in absol. A. mit metall. Natrium. — Salze desselben: a. *Salzsaures Salz*, $C_5H_{11}N.HCl$, Nadeln aus w. absol. alkohol. Lsg., schimmernde Blättchen aus den Mutterlaugen durch Ä., sehr hygroskopisch; b. *schwefelsaures Salz*, $(C_5H_{12}N)_2SO_4$, farblose, seideglänzende Blättchen aus wss. Lsg. mittels A.; unl. in A. — 4. *Pentamethen* (III), C_5H_{10} (K. 50,25—50,75°, Öl, $D^{20,5}_4$. 0,7506; Molekularbrechungsvermögen 37,667; Molekularrefraktion 22,799), erhalten aus dem Pentamethenyljodür durch nascenten Wasserstoff (aus Zn und HCl). Nach der Molekularrefraktion besitzt das Pentamethen die Ringformel, und spricht hierfür auch die Unveränderlichkeit gegenüber einem Gemisch von konz. Schwefelsäure u. Salpetersäure und ferner sein Verhalten gegen Brom. Letzteres wird nicht addiert, und erfolgt erst bei höherer Temperatur durch dasselbe Bildung von Substitutionsprodd. (LIEBIG's Ann. **275**. 322 bis 330. 18/5. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Carl Gärtner, IV. *Das Pentamethenylen u. sein Dibromür.* Pentamethenyljodür (1 Mol.) wird bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme, von alkohol. Kalilauge (1½ Mol. KOH in 20%ig. alkoh. Lsg.) nach der Gleichung:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CHJ\end{matrix} + KOH = KJ + H_2O + CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH\\ ||\\ CH_2-CH\end{matrix}$$

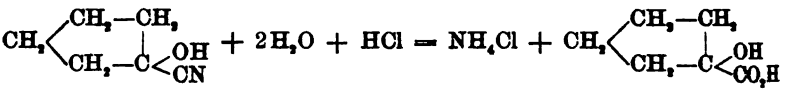
zersetzt. Das gebildete *Pentamethenylen*, C_5H_8 (K. 45°, farbloses, durchdringend eigentümlich riechendes Öl), wird aus dem Destillat beim Eintragen von Eis abgeschieden und verbindet sich mit Brom aufserordentlich energisch zu dem Körper $C_5H_8Br_2$ (K. 105—105,5° bei 45 mm, schwach gelbliches Öl). Zur Bromierung mufs man beide Ingredienzien mit CS_2 verdünnen und kühlen. (LIEBIG's Ann. **275**. 331 bis 332. 18/5. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Carl Gärtner, V. *Pentamethencarbonsäuren.* 1. Wird Ketopentamethen in Ä. (zehnfache Menge) gelöst auf Cyankalium (fein gepulvert) gegossen und tropfenweise unter guter Kühlung rauchende Salzsäure (zunächst ca. 1 Mol., dann Überschufs) zugegeben, so addieren sich leicht die Elemente der Blausäure nach der Gleichung:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-CO\end{matrix} + HCN = CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\\ CH_2-C<\begin{matrix}OH\\ CN\end{matrix}\end{matrix}.$$

Man läßt nun einen Tag stehen, trennt beide Schichten, schüttelt mit Ä. aus und verdunstet die äther. Lsgg. Ist im Rückstand noch etwas Stickstoff vorhanden, so wird derselbe noch einige Stunden mit starker Salzsäure erhitzt und wie vorher mit Ä. etc. behandelt.

Es resultiert dann nach der Gleichung:



die *α-Oxypentamethencarbonsäure*, $C_5H_8(OH)CO_2H$ (F. 103°, farblose Nädelchen, ll. in W., sll. in h. W., Ä., A.; unl. in PAe.; sublimiert oberhalb F. unzersetzt). — Salze derselben: a. *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_3)_2Ca + 6H_2O$, Nadeln; b. *Silbersalz*, $C_6H_9AgO_3$, silberglänzende, ziemlich beständige Schüppchen; c. *Zinksalz*, $(C_6H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$, glänzende, weiße Schüppchen, swl. in W.).

2. Die Darst. der *Pentamethencarbonsäure*, $C_5H_9.CO_2H$ (K. 214—215°; E. —; farbloses Öl aus äther. Lsg.) geschah sowohl aus Pentamethenyljodür, als aus der Oxysäure.

Pentamethenyljodür wurde mit 80%ig. A. (dreifache Menge) und reinem Cyankalium (etwas mehr als berechnet) vermischt und in Glasröhren (eingeschmolzen) allmählich auf 200° erhitzt. Die resultierende Fl. mit Ä. etc. behandelt, führt zu zwei Fraktionen von den KK. 124—125° und 170—171°. Die letztere ist das *Pentamethenylcyanür*, C_6H_9N (sehr geringe Ausbeute), welches beim Erhitzen (8 Stunden, Wasserbad) mit starker Salzsäure vollständig in die Pentamethencarbonsäure umgewandelt wird. — Zur Reduktion der α-Oxysäure mittels Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) sind Temperaturen von 190—200° nötig, und resultiert hierbei viel α-Jodpentamethencarbonsäure, zu deren Umwandlung in die Carbonsäure das Prod. mit W. und Natriumamalgam behandelt wird. Salze der Pentamethencarbonsäure: a. *Calciumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$, Prismen aus W.; b. *Bariumsalz*, $(C_6H_9O_2)_2Ba + H_2O$, monokline Prismen; c. *Silbersalz*, $C_6H_9AgO_2$, flockiger Nd., resp. silberglänzende Schuppen aus h. W., ziemlich lichtbeständig. (Liebig's Ann. **275**. 333—41. 18/5. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Br. Lachowicz, *Über die Benzoïn- und Benzilanilide*. Vf. hat Unterss. darüber angestellt, ob die Benzoïn- u. Benzilanilide auch in stereoisomeren Formen existieren, wie die von Victor Meyer und Auwers studierten Oxime. Es zeigte sich, daß hier stereoisomere Formen ebensowenig erhalten werden können, wie bei den Phenylhydrazinderivaten. Folgende Verbb. wurden untersucht: *Benzoïnanil*, $C_6H_5CNC_6H_5.C_6H_5CHOH$. Dasselbe wird entweder nach Voigt (**86**. 645) dargestellt oder durch mehrstündiges Erwärmen von Anilin und Benzoïn auf dem Wasserbade oder durch Erhitzen von Benzoïn mit HCl-Anilin bis zu eintretender Rk. Das HCl-Salz, durch Zusatz von konz. Salzs. zu einer h. alkoh. Lsg. von Benzoïn erhalten, bildet kurze farblose Nadeln, F. 185°. *Benzoïnanilanilid*, $C_6H_5CNC_6H_5.C_6H_5CHNHC_6H_5$, wird erhalten durch Erhitzen von Benzoïn (1 Mol.) mit HCl-Anilin (2 Mol.) auf ca. 160°. Aus 80%igem A. öfter umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln, F. 125°, indifferent gegen SS. und Alkalien, nicht unzersetzt destillierbar. *Benzildianil*, $C_6H_5CNC_6H_5.C_6H_5CNC_6H_5$, wurde schon von Siegfeld (**92**. II. 653) dargestellt. Vf. erhielt es auch durch ca. 8-stündiges Erwärmen von Benzoïnanil mit Anilin unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs auf 180°. In alkoh. Lsg. mit HCl-Phenylhydrazin gekocht, wird es in das Benzildiphenylhydrazon, F. 225°, verwandelt. *Benzoïnanil-p-toluid*, aus Benzoïnanil und HCl-p-Toluidin erhalten, bildet, aus verd. A. umkrystallisiert, farblose Prismen, F. 139°. Durch öfteres Umkrystallisieren unter Zusatz von etwas HCl oder NH_3 zersetzt es sich in das oben beschriebene Benzoïnanilanilid, F. 125°, und in das

noch zu beschreibende Benzoïntolyltoluid. *Benzilanil-p-tolyl* bildet gelbe flache Nadeln, F. 135°. Durch Kochen mit HCl-Hydroxylamin wird die Anilgruppe durch NOH ersetzt; gegen HCl-Phenylhydrazin verhält es sich wie Benzildianil. *Benzoïn-p-tolyl-p-toluid* bildet lange farblose Prismen, F. 155—156°, *Benzil-di-p-tolyl* gelbe flache Nadeln, F. 162°, *Benzoïn-p-tolylanilid* lange, farblose Nadeln, F. 141°, Benzil-p-tolylanil ist identisch mit Benzilanil-p-toluid. — Möglicherweise wurden in dieser Gruppe stereoisomere Verbb. nicht erhalten, weil bei der zur Bildung dieser Körper erforderlichen ziemlich hohen Temperatur labilere Formen vielleicht nicht bestehen können. Vf. wird daher die Einw. von Anilin etc. auf Benzoïn in der Kälte studieren. (Monatshefte f. Chemie **14**. 279—93. [13/4.*] Lemberg.) MUHLERT.

A. Wohl, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol.* (Vgl. B. I. 697, CURTIUS.) In verd., essigsaurer Lsg. wirkt essigsaures Phenylhydrazin auf essigsaures Diazobenzol eine Verb. $C_{12}H_{12}N_4$, F. 71° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1587—89. 26/6. [15/6.] Berlin. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. v. Miller und **J. Plöchl**, *Über Amidoxylsäuren. Amidoxylsäuren* nennen die Vff. die Verbb. $\frac{X.CH.NHOH}{COOH}$, die als Mittelglieder bei der Reduktion von Isonitrososäuren $\frac{R.C:NOH}{COOH}$ zu Amidosäuren $\frac{R.CH.NH_2}{COOH}$ möglich scheinen. Erhalten werden sie durch Anlagerung von Blausäure an Oxime und Verseifung der gebildeten Nitrile durch konz. Salzsäure, z. B.:

$$CH_3.CH_2.CH:NOH + HCN = CH_3.CH_2.CH(CN).NHOH.$$

Die Amidoxylsäuren sind leicht oxydierbar, kondensieren sich mit Aldehyden, sind wl. in A. und Ä., in W. um so mehr l., je niedriger das Molekulargewicht. Salze sind nicht zu erhalten, beim trocknen Erhitzen entstehen CO_2, NH_3 u. Pyridinbasen, manchmal Aldehyd. Ähnliche Zers. scheint durch HCl unter Druck zu erfolgen. Verseift man mit konz. H_2SO_4, so entstehen zumeist α-Isonitrososäuren oder deren Amide.

α-Amidoxyl-n-buttersäure, $C_4H_9N_2O$, F. 86—87°; *α-Amidoxyl-n-buttersäure*, $C_4H_9NO_3$, rhomboedrische Krystalle, F. 166—167°; H_2SO_4 verseift das Nitril zu *Isonitrosobuttersäureamid*, $C_4H_8N_2O_2$, F. 133—135°.

Gustav Münch, *Amidoxylisobuttersäurenitril*, $C_4H_8N_2O$, monokline Tafeln aus Ä., F. 98,5°; durch Verseifung entstand nur das Amid.

Franz Osterhelder, *Amidoxyl-n-valeriansäure*, $C_5H_{11}NO_3$, rhomb. Blättchen, F. 156° unter Zers.; Nitril, $C_5H_{10}N_2O$, F. 102°; *α-Isonitro-n-valeramid*, $C_5H_{10}N_2O_2$, F. 131°, aus dem Nitril durch H_2SO_4.

Al. Stepjan, *α-Amidoxylcapronsäure*, $C_6H_{13}NO_3$, Säulen aus h. W., F. 151° u. Zers.; Nitril, $C_6H_{12}N_2O$, F. 103—104°; *α-Isonitrosobutylessigsäureamid*, $C_6H_{12}O_2N_2$, Tafeln aus Ä., F. 146—147°.

Aug. Schneefuſs, *α-Amidoxylcaprylsäure*, $C_8H_{17}NO_3$, aus Önanthoxim, Rhomboeder aus h. A., F. 168°; Nitril, $C_8H_{16}N_2O$, F. 92—93°; *α-Isonitrocaprylsäure*, $C_8H_{15}N_2O_2$, Nadeln aus h. W., F. 138—139°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1545—58. 26/6. [16/6.] München. Techn. Hochsch.) WAGNER.

C. Liebermann, *Über eine neue Synthese der Alloximmtsäure. Benzolmalonsäure*, $\frac{C_6H_5.C.H}{COOH.C.COOH}$, zerfällt nach CLAISEN und CRISMER glatt in Zimmtsäure und CO_2. Es gelang aber Vf., etwa 4% *Alloximmtsäure* aufzufinden, deren ausschliefsliche Bilduug zu erwarten wäre, wenn nicht Umlagerung bei der Bildung eintreten

müfste. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1571—74. 26/6. [12/6.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochsch.) WAGNER.

W. Karsten, *Zur Kondensation der Zimmtsäure mit Kohlenwasserstoffen.* Toluol u. m-Xylol vereinigen sich mit Zimmtsäure wie Benzol (LIEBERMANN, HARTMANN, **91**. I. 708), es entstehen *Phenyltolyl-* und *Phenylxylylpropionsäure.* Analoga der Phenylendiphenyldipropionsäure entstehen aber nicht. Die Zimmtsäure tritt an p-Stelle ins Toluol. *Phenyl-p-tolylpropionsäure*, $CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5)H.CH_2.COOH$, F. 145—146°, Methylester, $C_{17}H_{18}O_2$, Öl; Ca-Salz, $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca$, mikr. Blättchen; Ag-Salz, $C_{16}H_{15}O_2Ag$, Nd.; durch Oxydation der Säure entstand Phenyl-p-tolylketon und p-Benzoylbenzoësäure. *Phenylxylylpropionsäure*, $C_{17}H_{18}O_2$, F. 111—112°, Ca- u. Ag-Salz sind wasserfrei; Permanganat verwandelt in *Phenylcarboxytolylpropionsäure*, $(COOH)(CH_3)C_6H_3.CH(C_6H_5).CH.COOH$, F. 252°, Ag- und Ca-Salz sind wasserfrei, und *Phenyldicarboxyphenylpropionsäure*, $C_{17}H_{14}O_6$, F. 218°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1579—83. 26/6. [15/6.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Spilker, *Zur Kenntnis des Indens und Hydrindens.* Bei der Sulfurierung des durch Reduktion des Indens erhaltenen Hydrindens (**91**. I. 81) entstehen zwei Sulfosäuren, die als α und β bezeichnet werden. Ebenfalls schon a. a. O. ist Indenoxybromid (richtiger als Hydrindenoxybromid zu bezeichnen) beschrieben, das aus Indendibromid beim Kochen mit W. entsteht. Es ist jetzt rein dargestellt, ebenso die Chlorverb. $NaOC_2H_5$ und NH_3 wirken ziemlich glatt unter Halogenaustausch. Das Amin kann durch salpetrige Säure in ein noch zu untersuchendes Glykol übergeführt werden. — Bei Rotglut geht Inden in Chrysen über. Aus 100 g wurden 75 g Inden zurückgewonnen und 15 g Chrysen erhalten. *β-Hydrindensulfosäure* ist schwer l. und hat schwerer l. Derivate, als die α-Säure; man trennt durch Krystallisation der Na-Salze. *α-Sulfamid*, $C_9H_9SO_2.NH_2$, F. 91—92,5° (c); *β-Sulfamid*, $C_9H_9SO_2.NH_2$, Blättchen, F. 135,5—136° (c); *Hydrindenoxychlorid*, C_9H_9ClO, Nadeln aus Bzl., F. 128—129° (c); *Hydrindenoxyamin*, $C_9H_9O.NH_2$, Blättchen aus Ä., F. 132 bis 133°; *Dihydrindenoxyamin*, $(C_9H_9O)_2NH$, Nadeln aus verd. A., F. 188,5° (c). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1538—45. 25/6. [12/6.] ERKNER. Teerproduktenfabrik.) WAGNER.

G. Révay, *Inden und Hydrinden. Darstellung dieser Grundkohlenwasserstoffe wie auch ihrer Abkömmlinge und historische Entwicklung der Synthesen aller Derivate.* Nach einer erschöpfenden und sehr klaren Besprechung der Litteratur über die Derivate des Indens und Hydrindens beschreibt der Vf. die Verss., die ihn selbst zu der seit 10 Jahren vergeblich angestrebten *Synthese* der Grundkohlenwasserstoffe dieser Derivate, *des Indens*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}>CH$, *und des Hydrindens*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2$, geführt haben.

Als Ausgangsmaterial diente die Hydrindendicarbonsäure, welche aus o-Xylidendibromid und Natriumäthylmalonat unter Modifikation des von BAEYER und PERKIN angegebenen Verf. dargestellt wurde. Die *Hydrindencarbonsäure* hat F. 199°; durch langsames Erhitzen auf 200—205° wird Kohlensäure abgespalten, und es entsteht *Hydrindenmonocarbonsäure*, F. 130°, welche in A., Bzl., Chlf. und Eg. ll. ist, in W. l., in Ä. wl. und in Bzn. unl. ist. Von dieser Säure wurden 70% der theoretischen Menge direkt durch Aufnehmen mit Natriumcarbonat und Ausfällen mit HCl erhalten; aus dem Rückstande wurde eine weitere Menge durch Überführung in den *Methylester*, K_{60}. 170°, unter Verseifung desselben gewonnen. Das *Chlorid der Hydrindencarbonsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.COCl$, hat K_{100}. 180°, F. 35—38°, das *Amid* schm. bei 178°, das *Anilid* bei 182°.

Durch Behandlung der Monocarbonsäure mit Brom geht dieselbe in *Indencarbon-*

säure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}>C.CO_2H$, über. Dieselbe erweicht bei 222° und schm. bei 230°; sie ist ll. in A., Chlf. und Ä., wl. in Eg. und Äthylacetat, swl. in Bzl., CS_2 und W., unl. in Ln. Die Darst. einer Dibromindencarbonsäure gelang nicht. Von Salzen der Indencarbonsäure wurde das in W. fast unl. Silbersalz $C_{10}H_7O_2Ag$ untersucht.

Durch Einw. von Zinkmethyl auf Hydrindencarbonsäure wurde *Hydrindenmethylketon*, $C_6H_4.(CH_2)_2CH.CO.CH_3$, dargestellt. Dasselbe ist ein farbloses, schwach riechendes Öl vom K_{70}. 180—185°. Sein Ketoxim schm. bei 126—127°. Durch Reduktion mit Natrium in alkoh. Lsg. entstand *Hydrindenmethylcarbinol*, F. 45°, K_{80}. 185—190°; dessen Acetat ist ein farbloses Öl vom K_{70}. 188—190°. Auf analoge Weise wurde das *Hydrindenmethylketon*, $C_{12}H_{14}O$, dargestellt; dasselbe ist eine farblose, krystallinische Substanz von angenehm äth. Geruch und F. 28°, K_{80}. 188—190°. Sein Ketoxim hat F. 105°, das Carbinol F. 63°; dessen Acetat ist ein farbloses Öl vom K_{80}. 210°. Das *Hydrindenphenylketon* hat F. 107°. Ein Oxim und Carbinol desselben konnten bisher nicht isoliert werden.

Die Darst. des *Indens* erfolgte durch Dest. des Bariumsalzes der Hydrindencarbonsäure in Ggw. oder Abwesenheit von Natriummethylat. Es entstand der wasserstoffärmere KW-stoff an Stelle des erwarteten Hydrindens. Inden hat einen durchdringenden naphtalinähnlichen Geruch und giebt beim Vermischen mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 ein rotbraunes Harz. Inden siedet bei 180,5—181° unter 764 mm Druck u. ist wahrscheinlich mit dem von KRÄMER u. SPILKER (**91**. I. 81. Vgl. vorst. Ref.) aus Steinkohlenteer dargest. Produkt identisch. Durch Reduktion des Indens durch Natrium in alkoh. Lsg. wurde *Hydrinden* erhalten; dasselbe ist ein klares, leichtes Öl und hat denselben Geruch wie Inden. Es hat K_{766}. 176—177° und wird durch konz. H_2SO_4 nicht verändert, welche Eigenschaft auch KRÄMER und SPILKER für das von ihnen aus Steinkohlenteer isolierte Hydrinden angeben. (Würzburg 1893; v. Vf. mitgeteilt.) BODLÄNDER.

S. Ruhemann, *Zur Kenntnis der Dihydroxypyridine*. Die Seite 51 beschriebenen Verbb. sind m-Verbb. und werden mit dem Resorcin verglichen. Sie bilden, wie Resorcin, mit Phtalsäureanhydrid Phtaleïne und zeigen leichte Oxydierbarkeit. Brom wirkt leicht substituierend, aus Methyldihydroxypyridin entsteht Dibrommethyldihydroxypyridin, $C_6H_5Br_2NO_2$, gelbe Nadeln, F. 145° u. Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1559—61. 26/6. [15/6.] Gonville u. Cains College. Cambridge.) WAGNER.

H. Kiliani, *Über die Darstellung von reinem Digitonin*. Digitonin krystallisiert bei 40—45° aus 85%igem A. in grofsen, farblosen Nadeln, bei niederer Temperatur in dichten, weifsen Wärzchen. Da letztere nur schwierig von der Mutterlauge zu trennen sind, empfiehlt es sich, zur Reindarstellung des Digitonins dasselbe durch längeres Erhalten der Temperatur der Lsg. auf 45° zur Krystallisation zu bringen. (Vgl. **91**. I. 587.) (Arch. der Pharm. **231**. 460—61. 28/6. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

H. Kiliani, *Über einige Derivate des Digitogenins*. Bei der Spaltung des Digitonins durch HCl (**91**. I. 587; **92**. I. 391) entsteht *Digitogenin*, $C_{15}H_{24}O_3$, das durch Chromsäure in Eisessiglsg. in *Digitogensäure*, $C_{14}H_{22}O_4$, verwandelt wird, aus letzterer erhält man durch Permanganat die einbasische *Digitsäure*, $C_9H_{15}O_3.CO_2H$. Der Vf. glaubte, dafs in diesen drei Produkten der Kern $C_9H_{15}O_2$ enthalten sei, u. beabsichtigte, für dessen Studium die Digitsäure weiter zu untersuchen. Diese Verss. führten zu keinem Ergebnisse, da die Digitsäure weder von Salpetersäure, noch von Permanganat unter Bindung krystallisierter Zwischenprodukte oxydiert wird. Hydroxylamin, kochende 10%ige Natronlauge und Natriumamalgam verändern die Digitsäure nicht.

Bessere Ergebnisse hatte die Einw. von Kaliumpermanganat auf die Mutterlaugen, aus welchen Digitsäure gewonnen worden war (**91**. I. 587). Es wurde dabei eine bei

170° schm. Säure der Zus. $C_9H_{14}O_4$ dargestellt, die mit Kalium ein übersaures Salz der Zus. $C_9H_{13}O_4K + C_9H_{14}O_4 + 7H_2O$ gab. Der Vf. hält es für möglich, daſs diese Säure identisch ist mit der von MARSH und GARDNER (**91**. II. 538) dargestellten *Isopyrocamphensäure*. — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Digitogensäure wurde eine bei 240° erweichende Säure $2C_{14}H_{22}O_3 + H_2O$ dargestellt, die der Vf. als *Desoxydigitogensäure* bezeichnet. Beim Kochen der Digitogensäure mit Kalilauge entsteht eine neue Säure, die *Digitosäure*, $C_{12}K_{20}O_8$, und in weit geringerer Menge die *Hydrodigitosäure*, $C_{12}H_{22}O_8$. Da letztere sich von der Digitogensäure nur durch einen Mindergehalt an CO unterscheidet, so entsteht sie aus dieser durch einen Oxydationsprozeſs. Hierdurch wird es wahrscheinlich, daſs die Digitogensäure eine α-Ketonsäure ist, und dies wurde dadurch bestätigt, daſs dieselbe ein Oxim liefert. Bei der Oxydation von Digitosäure mit Permanganat entsteht *Digitsäure*. Es wird hierdurch die Annahme, daſs in der Digitogensäure und der Digitsäure der gemeinsame Kern $C_9H_{15}O_2$ enthalten sei, widerlegt. (Arch. der Pharm. **231**. 448—60. 28/6. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Alfred Einhorn und **Albert Friedländer**, *Über Nor-Rechts-Ecgonin*. Aus Ecgonin war durch vorsichtige Oxydation mit $KMnO_4$ die Cocayloxyessigsäure erhalten worden, LIEBERMANN hat diese für eine tautomere Aldehydcarbonsäure angesprochen. Vff. haben nun auch das R-Ecgonin oxydiert und ganz entsprechend eine Säure erhalten, die aber sich nitrosieren läſst und durch Jodmethyl je nach den Bedingungen R-Ecgonin oder dessen Jodmethylat liefert. Die Säure hat also das im Ecgonin am Stickstoff befindliche Methyl bei der Oxydation verloren und wird als *Nor-R-Ecgonin* bezeichnet. Für die bisherige Cocayloxyessigsäure folgt die Bezeichnung *Nor-L-Ecgonin*, doch ist bei diesem bisher nur die Nitrosierung, aber noch nicht die Methylierung gelungen.

Nor-R-Ecgoninäthylester, $C_{10}H_{17}NO_3$, Nadeln aus Essigester, F. 137°; Methylester, $C_9H_{15}NO_3$, F. 160°; *Nor-R-Ecgonin*, $C_8H_{13}NO_3$; *Nitrosoverbindung des Äthylesters*, $C_{10}H_{16}(NO)NO_3$, Öl; *Nitrosobenzoyl-Nor-L-Ecgoninäthylester*, $C_{17}H_{20}N_2O_5$, Öl; *Benzoyl-Nor-R-Ecgoninäthylester (Nor-R-Cocäthylin)*, Nadeln aus A., F. 127°; *Benzoyl-Nor-R-Ecgonin*, $C_{15}H_{17}NO_4$, Nadeln. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1482—91. 26/6. [3/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Max Bamberger, *Zur Kenntnis der Xanthorrhoeaharze*. Das gelbe Harz (X. hastilis Sm.) giebt beim Auskochen mit W. an dieses beträchtliche Mengen krystallisierter Substanzen ab. Man verfährt am besten zu deren Gewinnung so, daſs man das Harz in A. löst und durch Einleiten von Wasserdampf den A. entfernt. Beim Auskochen der erhaltenen Krystallmasse mit Chlf. hinterbleibt ein Rückstand, der sich nach entsprechender Reinigung als Paracumars. erwies und in einer Ausbeute von 10% vom Harz erhalten werden kann. Der in Chlf. l. Teil enthält Benzoës., Zimmts., Paraoxybenzaldehyd und wahrscheinlich Vanillin u. einen anderen methoxyhaltigen Aldehyd. Das rote Xanthorrhoeharz (X. australis) enthält ca. 2% Paracumars., wahrscheinlich auch Vanillin und p-Oxybenzaldehyd. Benzoës. u. Zimmts. konnten darin bis jetzt nicht nachgewiesen werden. (Monatshefte f. Chemie **14**. 333—43. [18/5.*] Wien.) MUHLERT.

Medizinische Chemie.

F. A. Jasenski, *Beiträge zum Studium der pharmakologischen u. therapeutischen Wirkung der Phenate des Wismuts*. Das Phenol-, Kresol- und β-Naphtolwismut, per os eingeführt, zersetzen sich unter dem Einflusse des Magensaftes einesteils in das entsprechende Phenol, andernteils in Wismut. Ein Teil des Präparates, welcher

der Zers. im Magen entgeht, geht in den Dünndarm über, wo es die günstigsten Bedingungen zu seinem Zerfall vorfindet. Das Phenol und Kresol, vom Wismut frei gemacht, werden innerhalb des Verdauungstraktus resorbiert und durch den Urin als gepaarte Schwefelsäuren oder in Verb. mit Glykuronsäure ausgeschieden. Vom β-Naphtol findet sich ein Teil im Harn, der andere passiert den ganzen Verdauungskanal und wird mit den Fäces abgesondert. Bei Hunden, welche im Vergleich zum Menschen einen höheren Gehalt an Magensäure besitzen, wandelt sich ein kleiner Anteil des Wismuts in die l. Form um, und zwar in Wismutchlorid, wird resorbiert und mit dem Urin abgeschieden, während die gröfsere Menge den Organismus mit den Fäkalien verläfst in Form von Wismutsulfid. Beim Menschen findet man Wismut im Urin nicht vor, sondern fast quantitativ (96,4%) in den Exkrementen wieder. Trotz der toxischen Eigenschaften der Phenole hat keines der oben erwähnten drei Präparate beim Menschen in der Gabe von 5 g pro Tag, bei Hunden 10 g, während dreier Wochen eingegeben, einen schädlichen Einfluſs ausgeübt, wahrscheinlich infolge der langsamen Trennung der Phenole vom Wismut. (Arch. des Sciences biol. **2**. 247—85. Petersburg.) PROSKAUER.

P. Krautwig, *Der Essigäther als Erregungsmittel.* Unsere alkoh. (feineren) Getränke enthalten nach den Unterss. von WINDISCH (**92**. I. 893; II. 601) eine Reihe von Estern, namentlich Essigester. Verfasser schreibt diesem die erregende Wirkung zu, welche die Getränke ausüben. Der Essigester, in groſser Dosis (1 ccm und 0,1 ccm) subkutan und intravenös injiziert, tötete Kaninchen in kurzer Zeit. Es stehen diese Resultate mit den von ALBERTONI im Widerspruch, der bei 1 g Essigester keine Intoxikation sah. In mäſsigen Gaben vermochte der Ester die Atmungsgröſse bis zum Doppelten und noch darüber hinaus zu steigern. Derselbe verdient daher, als subkutan gegebenes Erregungsmittel dieselbe Beachtung, wie der Campher; man soll mit 0,5 ccm beginnen u. von da an steigen, je nach der Beschaffenheit des Falles. Das Präparat darf keine freie Essigsäure, die Homologen aus der CH_4-Reihe, keinen freien A. oder sonstige Verunreinigungen enthalten. (Centr.-Bl. f. klin. Med. **14**. 353—61. Pharmakol. Inst. Bonn.) PROSKAUER.

C. Chabrié, *Die Giftigkeit der stereoisomeren Weinsäuren.* Vf. versucht, eine mathematische Formel aufzustellen, um damit die Giftigkeit der Weinsäure auszudrücken. (C. r. **116**. 1410—13. [12/6.*].) SACHSSE.

Erich Harnack u. **Hermann Meyer**, *Über die Wirkungen des Amylenhydrats.* (Vorläufige Mitteilung). Das Amylenhydrat übertrifft als temperaturerniedrigendes Mittel bei allen warmblütigen Tieren die sämtlichen bisher bekannten Schlafmittel. Je kleiner das Tier, um so gröſser die absolute Wärmeabnahme. Bei kleinen Warmblütern konnte man Temperaturabnahmen von 11—12° konstatieren. In solchen Fällen kann die Verringerung des Wärmeverlustes durch Einwickeln und Erwärmen der Tiere von lebensrettendem Erfolge sein. Die Wirkung des Amylenhydrates ist durch eine Beeinflussung der wärmeregulierenden Zentren bedingt. — Leider scheinen beim Menschen die zur Erzeugung der hypnotischen Wirkung ausreichenden Dosen des Amylenhydrates auf die Körpertemperatur keinen erheblichen Einfluſs auszuüben, auch nicht bei vorhandener Fieberwärme. Als Antagonist gegen krampferregende Gifte zeigt sich das Präparat besonders da wirksam, wo die Krämpfe hauptsächlich von Gehirnzentren aus erregt werden (Santonin). Vff. konnten in Übereinstimmung mit MERING-PEISER, welche Beobachtungen an Menschen anstellten (Diss. 1892. Halle), feststellen, daſs nach innerlicher Einführung von Amylenhydrat eine Abnahme der Harnstoffausscheidung zu stande kommt. Andererseits fand nach subkutaner Beibringung der Verb. eine Vermehrung der Harnstoffausscheidung statt. Letzteres steht wohl mit der heftigen Lokalwirkung des Mittels, durch welche es phlegmonöse

Entzündung, Abszefsbildung u. Nekrotisierung des Gewebes erzeugt, in ursä
Zusammenhang. (Fortschr. Medic. **11**. 319—21. Halle a. S.) Prost

Y. Inoko, *Zur Kenntnis der Pilzvergiftung.* Der Pantherschwamm (
pantherina) enthält neben Muscarin und Cholin auch eine atropinähnliche S
Vf. teilt eigentümliche Krankheitsbildner mit, welche durch den Genufs von
Pilzarten, welche zwar botanisch, aber noch wenig chemisch untersucht wor
erzeugt worden waren. Zu diesen Arten gehörte eine Agaracinee, welche e
liche Gesichtshallucinationen zur Folge hatte. Ein der Untergattung Coll
gehörender Pilz bewirkte Erweiterung der Pupille, Anästhesie und Analg
Genufs anderer Arten wurden auffallende Affektionen an Händen und Füfse
gerufen, nebenher ging starke Hyperämie und stechender, wie brennender
in den Gliedern. Merkwürdigerweise traten die Symptome erst 4—15 Tage
Pilzgenufs auf; die gewöhnlichen Symptome der Pilzvergiftung, namentlich v
des Gastrointestinaltractus und weiter des Zentralnervensystems wurden
gar vermifst. Die chemische Unters. des Pilzes ergab vorläufig nur die
Cholin. (Fortschr. Medic. **11**. 444—49. Tokio. Pharmakol. Inst.) Prost

F. Chvostek, *Der oxydative Stoffwechsel bei Säureintoxikation.* N
Unterss. von Walter werden den Geweben und Säften durch die dem O
zugeführte Säure die fixen Alkalien entzogen. Die verminderte Alkales
dann Ursache schwerer Vergiftungserscheinungen und führt endlich den
Tieres herbei. Vf. prüfte nun, ob die Ursache dieser Erscheinungen in einer
Gewebserstickung" zu suchen sei, d. h. in der verminderten Aufnahme von S
in den lebenden Zellinhalt, trotz reichlichen Vorrat an zirkulierendem S
Die Verss. wurden an Tieren mit HCl angestellt und in einem Rosent
Kalorimeter; die aus letzterem entnommenen Gasproben wurden nach den
von Hempel untersucht. Die Zahlen, die dabei erhalten wurden, ergaben
stimmend sowohl eine Verminderung des Sauerstoffverbrauches, als auch de
produktion, u. erwiesen so eine Beeinträchtigung der oxydativen Vorgänge
vergifteten Tiere. Mit Steigerung der Säurezufuhr trat ein deutliches Weite
der Sauerstoffaufnahme ein. Das Tier produziert weniger Wärme und gie
dessen weniger davon ab. Es verliert das lebende Protoplasma die Fähig
ihm gebotenen Sauerstoff aufzunehmen; es findet also eine innere Erstic
Organe statt, ähnlich wie dies bereits von Geppert für die Blausäurevergift
gewiesen wurde. Parallel der verminderten O-Aufnahme geht eine Ver
der CO_2-Produktion. Eine qualitative Änderung des Stoffwechsels ist bei
verändertbleiben des respiratorischen Koeffizienten unwahrscheinlich. (Ce
klin. Med. **14**. 329—34. II. Med. Klin. Wien.) Pros

Behring und **O. Boer**, *Die Wertbestimmung des Diphtherieheilseru*
schildern ihr Vorgehen zur Erlangung des Heilserums von diphtheri
Hammeln, welches zur Behandlung von Menschen dienen soll. Das dem
entzogene Blut wird im Eisschrank 2 Tage lang stehen gelassen, das ausge
Serum dann in eine Flasche abgegossen, an deren Boden sich Chlf. befi
das Serum klar geworden, so wird die Fl. dekantiert u. auf 0,6% Carbolsä
gebracht. In diesem Zustande hält es sich, ohne durch Mikroorganismen ve
zu werden. Man wendet ein solches Serum am Menschen pro Tag im
von 1 g auf 1 kg Körpergewicht an, ohne dafs der Carbolsäuregehalt schädl
Um den Wert eines Heilserums zu prüfen, mufs man vier auf nachstehend
sich erstreckende Versuchsreihen anstellen, und zwar 1. nach dem Immun
wert gegenüber einer Infektion, 2. nach dem Heilwert gegenüber einer solche
dem Immunisierungswert gegenüber einer Intoxikation und 4. nach dem

gegenüber einer solchen. Wie dies geschieht, wird eingehend beschrieben. (Dtsch. med. Wchschr. 1893. Nr. 17 u. 18. Sep. v. Vf. Berlin. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSK.

Behring, *Stand der Diphtherieheilungsfrage.* Das vom Vf. gewonnene Diphtherieheilserum (**92**. I. 997. 999) ist völlig unschädlich für den Menschen; es ist dies eine Vorbedingung für die Berechtigung, dasselbe zur Einführung für die Behandlung des Menschen zu empfehlen. Zu letzterem Zwecke ist eine Prüfung des Serums auf seine Heilwirkung durch den Tierversuch erforderlich. Das Heilserum stammt von diphtherieimmunen Hammeln. Die Prüfung des Heilserums wird eingehend mitgeteilt. Der tödliche Ausgang der Vergiftung eines Meerschweinchens von mittlerem Körpergewicht mit 0,8 ccm durch ein kräftiges Diphtheriegift wird durch das jetzt zur Verfügung stehende Normalheilserum verhütet, wenn $^1/_4$ Stunde vor der subkutanen Injektion der Giftlsg. demselben Tiere an einer von der Injektionsstelle entfernten Hautpartie das Serum in einer Menge von 1 : 100 (5 ccm) subkutan appliziert wird. (Dtsch. med. Wchschr. 1893. Nr. 17 und 18. Sep. v. Vf. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

Behring und **Knorr**, *Über die Natur der Immunität verleihenden Körper.* Die Hypothese von der giftzerstörenden Aktion des Tetanusheilserums ist vorläufig nicht bloſs unbewiesen, sondern es sind sogar manche experimentell eruierte Thatsachen nicht recht in Einklang mit derselben zu bringen. Spritzt man eine Mischung von Tetanusgift mit Heilserum in einem solchen Verhältnisse, daſs das erstere im Überschuſs ist, einer Maus unter die Haut, so stirbt dieselbe an Tetanus. Die Mischung bleibt nach dem Erhitzen ($^1/_2$ Stde. bei 65° C.) therapeutisch wirksam; wenn man aber eine Maus mit sicher tödlicher Dosis einer Tetanusbouillonkultur infiziert u. hinterher ihr 0,4 ccm der erhitzten Mischung subkutan injiziert, so wird sie dadurch vom Tetanustode gerettet. Erhitzt man eine wirksame Tetanusgiftdosis (ca. das 2000-fache der sicher tödlichen Minimaldosis) $^1/_2$ Stunde lang bei 65° C. u. bringt sie subkutan Mäusen bei, so bleiben dieselben gesund. Nun wurden andere Mäuse zuerst mit sicher tödlichen Dosen einer Tetanusbouillonkultur infiziert u. hinterher jene erhitzte Giftquantität eingespritzt. Die Mäuse blieben am Leben. Schlieſslich wurde eine nicht erhitzte Tetanusgiftlsg. mit einer, wie oben beschrieben, erhitzten gemischt; diese Mischung machte die Tiere nicht krank. Man kann also mit Stoffen, die aus Bakterienkulturen stammen, auch bei ganz akuten Krankheiten Heilresultate erzielen, während bekanntlich bisher nur für chronische diese Möglichkeit zugelassen u. auch da bisher nur für die Tuberkulinbehandlung der Tuberkulose bewiesen wurde. (Verh. Berl. physiolog. Ges. 1893. Nr. 10. [17/8.*] 24/3.) PROSKAUER.

H. Buchner, *Über die experimentelle Grundlage der Blutserumtherapie.* Die Annahme BEHRING's, wonach das Blutserum diphtherie- und tetanusimmuner Tiere bei Kontakt mit den bezüglichen spezif. Giften dieses sowohl innerhalb, wie auſserhalb des Körpers zerstören soll, erscheint dem Vf. auf Grund von Verss. als zweifelhaft. Eine direkte Einw. des sogen. Antitoxins auf das spezifische Gift findet, wenigstens beim Tetanus, nicht statt, und von einer Giftzerstörung kann daher keine Rede sein. Das bei Mäusen vollkommen indifferente Gemisch von Tetanusgift u. sogen. Antitoxin bewirkt vielmehr, in der gleichen absoluten Dosis angewendet, beim Meerschweinchen deutliche, unter Umständen sogar tödliche, tetanische Erkrankung, was nur auf einer verschiedenen relativen Empfänglichkeit des Meerschweinchens gegenüber dem Gift und dem Antitoxin, im Vergleich zum Organismus der Maus, beruhen kann. Die Wirkung des Blutserums immunisierter Tiere bei Übertragung auf andere Tiere oder auf den Menschen beruht im wesentlichen auf Immunisierung. Von „Heilung" und „Heilserum" kann, streng genommen, keine Rede sein, da diese Bezeichnungen auf dem unbekannten Vorgang der Giftzerstörung beruhen. Die im Blutserum immunisierter Tiere vorkommenden Antikörper sind, wie schon aus ihrer enormen Haltbar-

keit gegenüber hohen Temperaturen etc. hervorgeht, jedenfalls nichts anderes, als die bei allen spezifischen Immunisierungen von PASTEUR ab in Wirksamkeit getretenen plasmatischen Zellsubstanzen der spezifischen Bakterien, die im immunisierten Tierkörper festgehalten u. bis zu einem gewissen Grade angehäuft werden. Alles scheint darauf anzukommen, jene immunisierenden Substanzen vollkommen giftfrei herzustellen; wenn dies gelingt, kann die Immunisierung von Tieren zum Zwecke der Gewinnung von immunisierendem Serum nur als ein unnötiger Umweg angesehen werden. (Münch. med. Wchschr. 1893. Nr. 22; Pharm. Ztg. **38**. 401. 28/6.) PROSK.

Rud. Emmerich und **Jro Tsuboi**, *Die Cholera asiatica, eine durch die Cholerabacillen verursachte Nitritvergiftung.* Alle in Kulturen etc. nachweisbaren giftigen Eiweifsstoffe stammen aus dem Zellinhalt abgestorbener Bacillen. Daraus zieht Vf. den Schlufs, dafs alle bisherigen Arbeiten über die Giftsubstanzen der Kommabacillen für die Pathogenese der Cholera asiatica beim Menschen nicht verwertbar sind, denn im Choleradarm handelt es sich nicht um ein Absterben der Kommabacillen, sondern um eine üppige Weiterentwicklung und Vermehrung derselben. Dagegen fufsen Vff. ihre Ansichten über die Cholera auf dem Vermögen der Cholerabacillen, ansehnliche Mengen Nitrit zu produzieren, welches sie aus Nitraten, unter Umständen sogar aus Ammoniumverbb. zu bilden vermögen. Die salpetrige Säure, die nach der Theorie von LÖW entweder in Aldehyd- oder in Amidogruppen einzugreifen vermag, mufs aus diesem Grunde ein Gift für alles Lebende sein. Die Nitritvergiftung zeigt beim Meerschweinchen, beim Kaninchen, beim Hunde u. beim Menschen Übereinstimmung mit dem Krankheitsbilde der Cholera. Für den Hauptbeweis ihrer Ansicht halten Vff. das übereinstimmende Auftreten von Methämoglobin im Blute. Dasselbe konnte spektroskop. nachgewiesen werden durch die charakterist. Absorptionsstreifen im Rot zwischen C und D. Den Nachweis, dafs das Methämoglobin, welches im Blute von Meerschweinchen auftritt, die nach Einführung von Kommabacillen in den Magen erlegen sind, nur infolge der durch die Kommabacillen verursachten Nitritvergiftung entstanden sei, glauben Vff. ebenfalls erbracht zu haben.

Es giebt auch noch nitritbildende Bakterienarten, welche aber beim Menschen keine Nitritvergiftung hervorzurufen im stande sind. Dies liege daran, dafs alle anderen Nitritbildner nicht allein die Nitrate ungemein viel langsamer und in viel geringerer Menge reduzieren, als die Cholerabazillen, sondern dafs ihnen sämtlich das Vermögen mangelt, im menschlichen Darm zu vegetieren. Jedenfalls wurden sie niemals, trotz vielen Suchens, darin gefunden. Der ganze experimentelle Beweis der Vff. stützt sich also auf das Vorhandensein von Methämoglobin im Blute; im weitaus gröfsten Teile bewegen sich dieselben aber in Hypothesen, aus welchen sie dann, wie ein deus ex machina, die Nitritvergiftung erscheinen lassen. Die Arbeit ist aber ein Argument dafür, dafs beide Vff. die lokalistische Lehre PETTENKOFER's nicht mehr ernst zu nehmen scheinen. (Münch. med. Wochschr. 1893. Nr. 25; Pharm. Ztg. **38**. 400—1. 28/6.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

David Brown, *Beobachtungen über die Zersetzung von Chloroform.* Setzt man Chlf. mit einer beschränkten Menge Luft dem Lichte aus, so bildet sich zuerst *freies Chlor*, welches durch die Rk. mit Jodzinkstärke erkannt wird. Darauf tritt der Geruch des *Phosgens* auf, und zuletzt verschwindet das Chlor; es bildet sich eine strohgelbe Fl., die 35,45% *Chlorwasserstoff* enthält. Wahrscheinlich folgen einander die Umsetzungen:

$$4CHCl_3 + 3O_2 = 4COCl_2 + 2H_2O + 2Cl_2,$$
$$2COCl_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 4HCl,$$
$$2CHCl_3 + 2Cl_2 = 2CCl_4 + 2HCl.$$

Die Ggw. von Tetrachlorkohlenstoff konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Das Verhältnis von $COCl_2$: HCl ist in den ersten Stadien der Zers. 1 : 1,29, später 1 : 4,69. Die Ggw. des W. in der strohgelben Fl. kann der Vf. nicht erklären. Im Vakuum wird Chlf. durch Licht nicht zersetzt; in einer Atmosphäre von reinem Sauerstoff geht die Zers. schneller vor sich, als in Luft. Wird D. des Chlf. erniedrigt (durch Zusatz von Alkohol?), so hält es sich sehr lange ohne Zers. (Pharm. J. Transact. **52**. 792—93. [15/3.*].) BODLÄNDER.

Carl Schacht und **E. Biltz**, *Die Zersetzung des Chloroforms.* Mit Rücksicht auf die Abhandlung von BROWN (vorst. Ref.) verweisen die Vff. auf ihre (**92**. I. 952) besprochenen Unterss. Die Ggw. des A. bildet einen Schutz gegen die Zers. des Chlf., weil A. das Chlor aufnimmt. Ohne Zusatz von A. zers. sich auch das Chlf. PICTET, da die Zers. nicht durch Verunreinigungen hervorgerufen ist, sondern durch die im Sonnenlicht hervortretende oxydierende Wirkung des Sauerstoffes. Alkoholzusatz erniedrigt D. des Chlf. erheblich; es ist:

D^{15}.	1,5020	1,4977	1,4939	1,4854	1,4705
Proz. Alkohol	0	0,25	0,5	1,0	2,0.

(Pharm. J. Transact. **52**. 1005—6. 10/6.) BODLÄNDER.

Hammond, *Kardin.* Unter diesem Namen empfiehlt der Vf. einen durch borsäurehaltiges Glycerin aus Rinderherzen ausgezogenen Saft, der, subkutan eingespritzt, die Herzthätigkeit erhöhen u. als Diureticum wirken soll. (New-York. Med. Journ.; Dtsch. Med. Ztg. 1893. 534; Pharm. Centr.-H. **34**. 354—55. 22/6.) BODLÄNDER.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 4. **Fritz Lüdy**, *Studien über die Siambenzoë* (vgl. **93**. I. 751). Die Siambenzoë enthält 0,3% eines öligen, neutralen, fein aromatisch riechenden *Benzoësäureesters*, dessen A. nicht genau ermittelt werden konnte. Von den in der Sumatrabenzoë gefundenen Verbb. fehlen Styrol, Benzaldehyd, Benzol, Styracin u. Zimmtsäurephenylpropylester. Dagegen wurden aus Siambenzoë 0,15% *Vanillin* gewonnen. Dasselbe stammt nicht aus dem Cambialsafte, da weder Terebintina veneta, noch T. communis Vanillin enthielten. Außerdem fanden sich freie *Benzoësäure* und 1,6—3,3% holzige Verunreinigungen.

Die Hauptmenge der Siambenzoë besteht aus einem *Gemisch der Benzoësäureester zweier Harzalkohole.* Der eine A. war identisch mit dem *Benzoresinol*, welches aus Sumatrabenzoë dargestellt war. Von diesen konnte durch Behandlung der Kalkverbb. der Alkohole mit Weingeist ein zweiter A. getrennt werden, welchen die Vff. als *Siaresinotannol* bezeichnen. Dasselbe ist dem Resinotannol aus Sumatrabenzoë ähnlich, hat aber eine verschiedene Zus., die zu der Formel $C_{12}H_{14}O_6$ führte. Die Kaliumverb. desselben hat die Formel $C_{12}H_{13}O_6K + H_2O$, die *Monoacetylverbindung* von der Formel $C_{12}H_{13}O_6.CH_3CO$ ist hellgelb, nicht krystallinisch, in A. wl., in Chlf., Bzl. und Toluol ll. Freie HNO_3 führt das Siaresinotannol in Pikrinsäure über, verdünnte HNO_3 in ein rotes, phlobaphenähnliches Oxydationsprod. Das die Hauptmasse der Siambenzoë ausmachende Estergemisch liefert bei der Verseifung 38,2% Benzoësäure, 56,7% Siaresinotannol und 5,1% Benzoresinol. (Arch. der Pharm. **231**. 461—80. 28/6. Bern. Pharmaz. Inst. 23/4.) BODLÄNDER.

Max Dahmen, *Kreolin und Lysol.* Vf. polemisiert gegen die Abhandlung von ARNOLD (**93**. I. 1076), dessen Urteil über das Kreolin er nicht für objektiv erklärt. Kreolin und Lysol haben nach den vielfachen Analysen analoge Zus. und daher auch analogen Desinfektionswert. Die Unlöslichkeit des Kreolins in W. läßt sich dadurch heben, daß man das Präparat in verkorkten Flaschen, vor der Kohlensäure der Luft geschützt, aufbewahrt. Es ist gelungen, das Kreolin mittels vollkommen indifferenter KW-stoffe vollständig l. zu machen, und zwar ohne Zusatz von fixen Alkalien und, wodurch der bisherige Gehalt der letzteren im Kreolin noch herab-

gemindert, seine Qualität als Desinfiziens verbessert wird. Dieses Creolinum solubile wird demnächst in den Handel kommen. Damit werden denn auch die Nachteile der bisherigen Kreolinemulsionen beseitigt. Ein anderer Vorzug des Kreolins vor dem Lysol ist eine geringere Giftigkeit. (Pharm. Ztg. **38**. 399—400. 28/6. [Juni.] Crefeld. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

G. Vulpius, *Über ein neues Wollfett.* Das reine Wollfett enthält neben den Fettsäureestern des Cholesterins und Isocholesterins als hauptsächlich durch den Fabrikationsgang verursachte Verunreinigungen bis zu 30% des Gesamtgewichtes freie Fettsäuren. Die Beseitigung dieser letzteren bildet die keineswegs leichte Hauptaufgabe der Fabrikation eines reinen, insbesondere auch zur arzneilichen Verwendung geeigneten Wollfettes. Bei der auf Verseifung der Fettsäuren beruhenden Reinigung bilden die Cholesterinfette mit der Lsg. der aus den freien Fettsäuren entstandenen Seife eine emulsionsartige innige Mischung, die sog. Wollfettmilch. Aus dieser war es der Technik bisher schwer, durch Zentrifugieren die Cholesterinfette abzuscheiden. Hier nun scheint das neue Verf. einer Bremer Fabrik mit Erfolg zu arbeiten.

Zu den unerwünschten Eigenschaften der seither in den Handel gelangten Wollfette gehört deren durch hohen F. (40°) bedingte Härte und Zähigkeit, denen man durch Einkneten von W. oder durch Zusatz von Fetten und Ölen abzuhelfen suchte. Das von der Bremer Fabrik dargestellte Wollfett schm. bei 25—35° und ist von dickflüssiger bis schmalzartiger Beschaffenheit. Das neue Verf. entfernt zunächst aus dem Wollwaschwasser alle gröberen Beimengungen (Thon, Sand, Wollfasern) und fällt dann durch angesäuerte $CaCl_2$-Lsg. aus; der Grad der Acidität muſs genau und nach dem vorher analytisch zu ermittelnden Gehalt des W. an Alkalicarbonaten abgestuft werden, da Säureüberschuſs eine schädliche Zers. eines Teiles der vorhandenen Seife herbeiführen würde. Mit gleichem Erfolge läſst sich auch $MgCl_2$- oder $MgSO_4$-Lsg. verwenden. Nach vollzogener Abscheidung des Gemenges der entstandenen Erdalkaliseifen mit noch unreinem Wollfett u. nach Entfernung des darüber stehenden W. wird jenes Gemenge, der sog. Suinter, einem Schlämmverfahren in eisernen Behältern unterworfen. Durch geeignete Handhabung des Schlämmens wird allmählich das spezifisch leichtere, niedrig schmelzende Wollfett frei von Seife und rein weggeführt und somit ohne jede weitere chemische Behandlung für den Gebrauch fertig geliefert. Als Schlämmflüssigkeit benutzt man vorteilhaft eine durch Auflösen von indifferenten Magnesiumsalzen oder von Kochsalz oder Kaliumchlorid bis auf eine D. von 1,03 erhöhte Fl. Um das durch Schlämmen fortgeführte Wollfett rein aufzufangen, läſst man der Schlämmflüssigkeit in der Richtung von oben nach unten also entgegengesetzt ihrer Strömung, einen Strom eines passenden Lösungsmittels, Äther oder Benzin entgegenflieſsen. Letztere flieſsen mit dem Wollfett beladen in ein Destillationsgefäſs, wo sie unter Zurücklassung des Wollfettes wiedergewonnen werden. Die gewonnene Ausbeute wird natürlich nur einem vielleicht recht geringen Teile der gesamten im Rohmateriale enthalten gewesenen Cholesterinester entsprechen.

Das Bremer Wollfett ist mattgelb, von schwachem, aber nicht unangenehmem Geruch, in Ä. u. Chlf. leicht l., wl. in k. Weingeist. Von W. lassen sich 35 Teile 10 Tln. des Wollfettes beikneten, also noch etwas mehr als bei den bisherigen Handelssorten. Der ursprüngliche Gehalt an W. des Bremer Präparates wurde unter 1% gefunden; der Aschengehalt betrug weniger als 0,05%. Die Asche war nicht alkal., bestand meist aus Fe_2O_3 u. bewies somit die Abwesenheit von Seifen. Mit Chlf. u. konz. H_2SO_4 geschichtet, trat die für Cholesterinfett bezeichnende Rk. ein. Das Präparat erwies sich ferner in noch höherem Grade frei von Säure und Alkali, als es bisher verlangt wurde. Glycerin und Ammonsalze konnten darin nicht nachge-

wiesen werden. Die Probe auf Chloride, welche nur bei Zusatz von A. unzweideutige Resultate giebt, verlief bei dem Bremer Wollfett nur einmal ausnahmsweise positiv. Bei den geschilderten Eigenschaften dieses Präparates braucht man nicht aus demselben Lanolin herzustellen, sondern kann dasselbe in seinem von der Fabrik gelieferten Zustande benutzen. (Pharm. Centr.-H. **34**. 367—71. 29/6. Heidelberg.) PROSK.

Carl Arnold, *Lanolin und Adeps Lanae.* Gegen die Angaben von LIEBREICH (**93**. I. 1040) und SPIEGEL (**93**. I. 1040), daſs Adeps Lanae ein unvollkommen gereinigtes Wollfett sei, bemerkt der Vf., daſs der Säuregehalt in Lanolin und Adeps Lanae minimal ist, daſs der durch Jod und Kalilauge im Destillat des Lanolins mit Wasserdämpfen erzeugte Nd. in der That Jodoform ist, daſs nur in einer Probe Adeps Lanae eine Spur einer Chlorverb. gefunden wurde, während zahlreiche andere Proben von Chlor frei waren, daſs weder Lanolin, noch Adeps Lanae nur aus Cholesterinäthern bestehen, und daſs Adeps Lanae sich beim halbstündigen Erhitzen auf 120° nur unbedeutend dunklergelb, nicht aber kastanienbraun färbt. Ein Unterschied zwischen Lanolin und Adeps Lanae zeigt sich, wenn man je 5 g beider Fette in 150 ccm Benzin l., 20 ccm gesättigte Natronlauge zusetzt und beide Lagg., ohne zu schütteln, $^1/_2$ Stunde in W. bis zum eben beginnenden Sieden des Benzins erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Lsg. des Lanolins und des Lanolinum anhydricum mehr oder minder vollkommen zu einer Gallerte erstarrt, während die Lsg. des Adeps Lanae klar auf der wss. Ätznatronlsg. schwimmt (vgl. MENTE, **93**. I. 661). (Pharm. Ztg. **38**. 361. 10/6. Hannover.) BODLÄNDER.

L. Spiegel, *Zur Verseifung von Wollfetten.* Eine Replik gegen ARNOLD (vorst. Ref.), die sachlich nichts neues bringt. (Pharm. Ztg. **38**. 409—10. 1/7.) BODL.

Analytische Chemie.

Herm. Greff, *Neuer Druckballon für den Soxhlet'schen Fettbestimmungsapparat.* Die Schüttelflasche verschlieſst man mit dem langen Gummistopfen *G*; derselbe ist konisch, so daſs er auf alle Flaschen paſst, und hat eine weite Durchbohrung, durch die das Steigerohr *S* hindurchgeht, ohne die Wände der Durchbohrung zu berühren. Einige Zentimeter höher umschlieſst das Steigerohr ein anderer Gummistopfen *g*, dessen Öffnung nur so weit ist, daſs das Steigerohr stramm hindurchgeht. Beide Gummistopfen sind durch eine Patentgummikugel mit einander verbunden. Indem man nun Zeigefinger u. Mittelfinger auf den oberen Gummistopfen *g* legt, kann man das Steigerohr, so weit man will, in die Ätherfettlösung tauchen lassen. Durch diesen Druck auf die Gummikugel steigt der Ä. zugleich in das Aräometerrohr. Es wird kein Luftstrom über die Fettlösung geblasen und, dieselbe wird nicht trübe. (Milch-Ztg. **22**. 327. Elbing.) PROSKAUER.

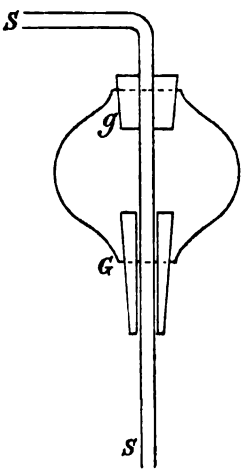


Fig. 36.

Edgar F. Smith und **J. Bird Moyer**, *Elektrolytische Trennungen.* Der Nachweis, daſs sich Quecksilber vom Wismut durch Elektrolyse einer salpetersauren Lsg. nicht trennen lieſs (S. 156), sowie daſs auch die Trennung von Kupfer und Wismut auf gleichem Wege nicht möglich war (**93**. I. 956), veranlaſste die Vff., die Elektrolyse

anderer salpetersaurer Lsgg. nochmals zu prüfen. Vom *Blei* liefs sich *Quecksilber* bequem elektrolytisch trennen, indem sich ersteres als Dioxyd an der Kathode, letzteres an der Kathode metallisch ausschied. War aufserdem Wismut zugegen, so fand sich dies an beiden Polen. *Silber* und *Blei* liefsen sich leicht neben einander bestimmen. Leicht gelang auch die vollständige Abscheidung des *Kupfers* aus Lsgg., die *Kadmium*, *Zink*, *Kobalt*, *Nickel* und *Eisen* enthielten, ohne dafs eines der letztgenannten Metalle den Kupfernd. verunreinigte. *Wismut* liefs sich unter bestimmten Bedingungen, namentlich bei Anwendung von genügend viel HNO_3 rein und vollständig von *Kadmium*, *Zink*, *Kobalt und Nickel* abscheiden, enthielt aber bei Ggw. von zu wenig HNO_3 oft etwas Co oder Ni. Die Abscheidung des Wismuts aus salpetersaurer Lsg. giebt minder gute Resultate, als die aus der Lsg. der Sulfate, welche freie H_2SO_4 enthält. (Vgl. Smith u. Knerr **87**. 24.) (J. Analyt. and Appl. Chem. **7**. 252—57. Mai. Univ. of Pennsylvanie.) Bodländer.

J. Lemberg, *Zum mikroskopischen Nachweis des Eisens.* In einer früheren Arbeit (**91**. II. 361) war als zu erstrebendes Ziel der mikrochemischen Untersuchungsmethode hingestellt, nicht blofs einen Stoff nachzuweisen, sondern auch denselben nur auf der Oberfläche desjenigen Minerals, in welchem er enthalten ist, niederzuschlagen u. so das Mineral neben anderen kenntlich zu machen. Wenn erst eine gröfsere Anzahl Einzeluntersuchungen vorliegt, darf man hoffen, dafs es gelingen wird, einen systematischen Gang für diese Art mikrochemischer Untersuchung aufzustellen; zur Zeit lassen sich nur Bausteine für diese Arbeit zusammentragen.

Das Eisen wird bisweilen als Schwefeleisen niedergeschlagen, doch ist die schwarze Farbe desselben störend, wenn schon andere schwarze Minerale (Fe_3O_4, kohlige Substanz) vorhanden sind, u. dann oxydiert sich FeS sehr rasch. Dauerpräparate lassen sich so nicht darstellen. Letzteres gelingt nun, wenn man das FeS in *Turnbullsblau* überführt, was in folgender Weise geschieht. Nachdem das überschüssige Schwefelammon, welches zur Herstellung des FeS verwendet wurde, mit W. abgespült ist, giebt man eine konz. wss. Lsg. von Ferridcyankalium hinzu; die Umsetzung des FeS zu Turnbullsblau beginnt sofort und ist nach etwa 8 Minuten beendet, doch ist es gut, wenn man die Ferridcyankaliumlsg. einmal erneuert, etwa nach Verlauf der ersten halben Minute. Das Abspülen des überschüssigen $(NH_4)_2S$, sowie das Zugeben der Ferridcyankaliumlsg. mufs so rasch als möglich erfolgen, weil das FeS sich sehr geschwind oxydiert. Die mit Turnbullsblau bedeckten Stellen sind nicht gleichmäfsig gefärbt, hellblaue u. dunkelblaue Stellen wechseln ab, auch schwindet der Farbstoff beim Trocknen, so dafs kleine farblose Stellen die blaugefärbten durchsetzen. Bei sehr feinem Korn des zu untersuchenden Gesteins versagt die Methode.

In früheren Arbeiten (**87**. 1518 u. **91**. II. 361) war dargethan, dafs man Calcit neben Dolomit, Brucit und Alstonit dadurch kenntlich machen kann, dafs man auf demselben FeS sich bilden läfst. Es wurden nun Dünnschliffe von Dolomit (Ehstland, Livland, Bilin i. Böhmen) u. Predazzit (Predazzo) mit $FeCl_3$ und $(NH_4)_2S$ folgeweise behandelt und dann das FeS durch Ferridcyankalium in Turnbullsblau übergeführt; die eingesprengten Calcite wurden blau gefärbt. Indem der blaue Farbstoff schwindet, bilden sich kleine weifse Stellen in den blauen Feldern; doch stört das wenig, wenn man bei schwacher Vergröfserung arbeitet, sehr feine Einlagerungen im Calcit können jedoch nicht mehr kenntlich gemacht werden.

Wie in Z. Dtsch. geol. Ges. 1888. 357 dargethan, kann man den Calcit auch durch Hämatoxylinthonerde kenntlich machen; es ist empfehlenswert, immer mit frisch dargestellter Lsg. von $AlCl_3$ + Hämatoxylin zu arbeiten, beim Aufbewahren verändert sich die Lsg. ziemlich rasch und giebt dann die Rk. weniger gut. (Z. Dtsch. geol. Ges. **44**. 823—24. Briefliche Mitt. an C. A. Tenne.) Arendt.

Frank L. Crobaugh, *Kadmiumchlorid als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff.* Um sämtlichen Schwefelwasserstoff, der bei der Analyse von 5 g Bessemerstahl entweicht, zu absorbieren, genügen 2—3 ccm einer Lsg., die aus 20 g Kadmiumchlorid, 500 ccm W. und 500 ccm NH_3, D. 0,90, hergestellt ist. Die Fl. braucht nur mit so viel W. verd. zu werden, daſs die Gasblasen eine Schicht von zwei Zoll durchlaufen. Schon eine geringere Menge Kadmiumchlorid, als dem entwickelten H_2S äquivalent ist, reicht zur vollständigen Absorption aus; jedoch ist die Absorption von H_2S durch das überschüssige Ammoniak nicht zuverlässig. (J. Analyt. and Appl. Chem. **7**. 280—82. Mai.) BODLÄNDER.

Ernst Pieszczeck, *Die Prüfung der Salpetersäure auf Jodsäure.* Prüft man nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches jodsäurehaltige HNO_3 nach Verd. mit W. durch Zusatz von Chlf. und Einstellen eines Zinkstäbchens, so bleibt die Färbung des Chlf. durch Jod häufig aus, wahrscheinlich weil das Jod sofort an Zink gebunden wird. Weit besser ist es, die Reduktion der Jodsäure durch Schwefelwasserstoffwasser, Zinnfeile oder Schwefeldioxyd vorzunehmen. Bei Anwendung von Zinnfeile, die sich am meisten empfiehlt, versetzt man 10 ccm der 30%igen HNO_3 mit einigen Zinnschnitzeln, wärmt schwach an, läſst eine Minute stehen u. fügt dann unter Schütteln wenig Chlf. hinzu. Dasselbe muſs sich, wenn weder Jod, noch Jodsäure zugegen sind, in der Ruhe farblos abscheiden. (Apoth.-Ztg. **8**. 322. 5/7. Königsberg.) BODLÄNDER.

B. Neumann, *Zum Nachweis des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens.* Vf. bekommt im Gegensatz zu DE KONINCK (**93**. I. 795) auch in alkoh. Lsg. mit NESSLER's Reagens eine deutliche, kaum merklich verminderte Rk. auf NH_3. Vf. benutzte frisch bereitete Lsg. von NESSLER's Reagens. (Chem.-Ztg. **17**. 880. Lab. BEIN Berlin.) MUHLERT.

Oscar Textor, *Ein geeigneter Rührapparat oder ein Ersatz für die Schüttelmaschine bei der Fällung von Phosphorsäure.* Man leitet, um die Fällung des Phosphorammoniummolybdats zu beschleunigen, Luft durch die Probe und erreicht so bequemer dasselbe, wie bei Anwendung einer Schüttelmaschine. Der Luftstrom wird nach der bekannten Methode erhalten durch die Verb. einer Wasserstrahlluftpumpe mit einem Gefäſs, in welchem sich das W. und die angesaugte Luft trennen. (J. Analyt. and Appl. Chem. **7**. 279. Mai.) BODLÄNDER.

Richard Lorenz, *Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl und über eine neue Methode derselben.* (Forts. zu S. 290.) Um die zahlreichen Operationen zu umgehen, die bei den üblichen Methoden der Kohlenstoffbestimmung erforderlich sind, und um die Genauigkeit zu erhöhen, empfiehlt sich direkte Oxydation des Eisens und des darin enthaltenen Kohlenstoffes durch Erhitzung im Sauerstoffstrome. Die erhaltenen Zahlen sind aber zu niedrig, wenn man nur solche Wärmemengen zuführt, daſs das Metall u. das Oxyd fest bleiben; es schlieſst dann eine Oxydschicht metallisches Eisen ein und schützt es vor der Verbrennung. Dagegen verläuft, wie die Theorie des Bessemerprozesses ergiebt, die Oxydation des Kohlenstoffes in Ggw. von Eisenoxyd als Sauerstoffüberträger sehr glatt, wenn die beiden reagierenden Bestandteile geschmolzen sind. Um dieses Prinzip für die Kohlenstoffbestimmung im Eisen zu benutzen, konstruierte der Vf. den **93**. I. 453 beschriebenen Verbrennungsofen, in welchem das Eisen im Sauerstoffstrom auf Weiſsglut erhitzt wird. Trotz vollständiger Oxydation des Eisens waren aber in den bisher mitgeteilten Verss. die gefundenen Mengen Kohlenstoff zu niedrig, und die Ursache hiervon liegt wahrscheinlich in der Entstehung von Kohlenoxyd. Um auch dieses zu oxydieren, muſs hinter das erste ein zweites mit Kupferoxyd beschicktes Verbrennungsrohr eingeschaltet werden. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Ch. 1893. 395—97. 1/7.) BODLÄNDER.

Allen P. Ford, *Notiz über die Bestimmung von Kieselsäure nach Drown's Methode.* DUDLEY giebt an, daſs man bei der Siliciumbestimmung im Stahl zu wenig Kieselsäure erhalten kann, wenn man die Probe, nachdem Kiesels. unl. gemacht ist, mit W. verd., vor der Filtration längere Zeit stehen läſst. Der Vf. hat eine Reihe von Kontrollbestimmungen ausgeführt, aber nie einen Unterschied gefunden, wenn die Kieselsäure gleich nach dem Aufnehmen mit W., oder wenn sie erst nach längerem Stehen abfiltriert wurde. (J. Analyt. and Appl. Chem. **7**. 277—78. Mai.) BODLÄNDER.

J. Spüller und **S. Kalman**, *Chrombestimmung im Ferrochrom.* Vff. bedienen sich zum Aufschlieſsen von Ferrochrom einer Mischung von 3 Tln. Ätznatron und 1 Tl. Natriumsuperoxyd. In dem wss. Auszuge wird nach Zers. des überschüssigen Na_2O_2 das Chrom maſsanalytisch bestimmt, worüber Vf. weitere Mitteilungen machen wird. Dasselbe Gemisch benutzt Vf. zum qualitativen Nachweis von Chrom und Mangan; reines Na_2O_2 wirkt zu heftig, so daſs häufig die Masse aus dem Tiegel geschleudert wird. Zu den Aufschlieſsungen sind Silbertiegel zu verwenden, Platin wird stark angegriffen. (Chem.-Ztg. **17**. 880—81.) MUHLERT.

Rud. Wegscheider, *Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Kupfers als Sulfür.* Vf. hat das Verhalten des Kupfersulfürs im H-Strome untersucht und gefunden, daſs bei schwachem Glühen dasselbe noch nicht verändert, bei höherer Temperatur, ca. 800°, aber langsam reduziert wird. Durch kurzdauerndes schwaches Glühen mit Schwefel im H-Strome wird es wieder in Sulfür zurückverwandelt. Beim Glühen von Kupfersulfid im H_2S-Strome wird nicht reines Sulfür erhalten, auch nicht bei höherer Temperatur. Es ist also zur quantitativen Bestimmung des Kupfers als Sulfür die alte Methode beizubehalten, nur ist zu starkes und langdauerndes Erhitzen zu vermeiden. (Monatshefte f. Chemie **14**. 315—22. [12/5.*] I. Chem. Univ.-Lab. Wien.) MUHLERT.

B. Guillaume-Gentil, *Nachweis des Traubenzuckers im Harn.* Für den qualitativen Nachweis des Traubenzuckers bestehen 16 verschiedene Methoden, die der Vf. im einzelnen eingehend bespricht. 1. Die Polarisation ist für diabetischen Harn nicht so zuverlässig, wie für wss. Traubenzuckerlsgg., und zu umständlich. 2. Die Gärung von Harn mit Weinsäure und Hefe über Quecksilber, wobei sich aus Traubenzucker CO_2 entwickelt, giebt sichere Resultate bei Anwendung reiner Hefe. Ob die Hefe rein ist, prüft man durch Zusatz derselben Hefe zu normalem Harn. Zur Kontrolle dient ferner die Absorption des aus diabetischem Harn entwickelten Gases durch Kalilauge. 3. Die *Reaktion mit Phenylhydrazin*, welches mit Glykose in der Wärme das unl. Phenylglucosazon bildet (vergl. JACKSCH, Klinische Diagnostik), wird sehr empfohlen, ist aber umständlich, weil der Nd. auch das Hydrazon eines anderen Stoffes sein kann, und dies erst durch Bestimmung vom F. kontrolliert werden muſs. 4. Bei der *Reaktion von Molisch* wird der Harn mit einigen Tropfen alkoh. Lsg. von *α-Naphtol* und mit konz. H_2SO_4 versetzt. Die Ggw. von Zucker wird an der rötlichen Färbung erkannt, welche die Fl. annimmt. Die Methode ist zu empfindlich und von der Innehaltung so vieler Vorsichtsmaſsregeln abhängig, daſs sie sich für den täglichen Gebrauch nicht empfiehlt. 5. Die *Reaktion von Penzoldt* (vgl. PENZOLDT, Harnproben) beruht darauf, daſs der mit Ätzkali versetzte Urin auf Zusatz einer alkal. Lsg. von *Diazobenzolsulfosäure* sich rot färbt. Die Rk. ist genau und weist noch Glykose nach, wenn der Harn nur 0,1% enthält, aber sie ist nicht sicherer, als die anderen Methoden und wegen der Explodierbarkeit der Diazobenzolsulfosäure gefährlich. 6. Die *Reduktion einer alkalischen Lösung von Cyanquecksilber*, welche nach KNAPP zum Nachweis von Glykose dienen soll, erfolgt auſser durch diese auch durch Kreatin, Kreatinin, Glycerin und Alkohol. 7. und 8. Gute Resultate giebt die Methode von RÜBNER, namentlich in der Modifikation, bei welcher

der Harn mit einigen Tropfen NH_3, darauf mit etwas *Bleiessig* versetzt u. auf 80° allmählich erwärmt wird. Der Nd. färbt sich, wenn diabetischer Harn vorliegt, purpurrot. Es ist noch möglich, die Glykose in einem 0,1—0,2%ig. Harn nachzuweisen, u. normaler Harn giebt nie eine Färbung. 9. Die *Mulder'sche Methode*, die auf der Reduktion von *Indigo* durch Glykose zu *Indigweiß* beruht, ist wenig sicher u. wenig empfindlich. 10. Bei der *Reaktion von Johnson und Thierry* wird der Harn mit *Pikrinsäure* und Ätzkali versetzt und färbt sich bei Ggw. von Zucker durch Bildung von Pikraminsäure rot. Die Methode ist weder sicher, noch empfindlich, da ein Gemenge von Pikrinsäure u. Ätzkali sich von selbst rötlich färbt, u. auch Kreatinin und Aceton, in der Wärme auch Harnsäure, die Färbung geben. 11. Nach MOORE-HELLER soll man den Harn mit 25%iger Kalilauge kochen u. die Ggw. von Glykose an der *Karamelbildung* erkennen. Diese Rk. ist ganz unsicher, da normaler Harn sich dabei fast immer braun färbt, u. nach Aufnahme vieler Medikamente mit Alkali versetzter Harn schon in der Kälte dunkel wird. 12. Bei der *Böttcher'schen Reaktion* erwärmt man den Harn mit Natronlauge und etwas *Bismuthum subnitricum*; ein schwarzer Nd. von metallischem Wismut zeigt die Ggw. von Zucker an. Diese Methode ist nicht anwendbar, weil fast alle normalen Harne Wismutoxyd schwärzen. Welcher Bestandteil des normalen Harns das Oxyd reduziert, ist ungewiß, es ist aber nachgewiesen, daß auch Harn, der von Glykose ganz frei ist, die Reduktion bewirkt. 13. Besser ist die *Reaktion von Nylander*. Man versetzt 10 ccm des Harns mit 1 ccm einer Lsg., welche hergestellt wird aus zwei Teilen *basischem Wismutnitrat*, 4 Teilen Seignettesalz und 100 Teilen 8%iger Natronlauge. Man kocht und erkennt die Ggw. von Zucker an einer sofort oder nach einigen Minuten eintretenden Schwärzung. Die Probe ist sehr empfindlich u. wird durch Bestandteile des normalen Harns nicht beeinflußt, wohl aber durch einige Medikamente, die in den Harn übergehen. 14. Die *Trommer'sche Probe*, bei welcher der Harn mit Natronlauge und so viel *Kupfersulfat*, daß sich alles Hydroxyd löst, versetzt und darauf erhitzt wird, ist minder empfindlich, als die folgende Probe. 15. Nach WORM-MÜLLER kocht man 5 ccm Harn für sich und in einem zweiten Gefäß 1,5 ccm 2,5%ige *Kupfersulfatlösung*, die mit 2,5 ccm einer 10% *Seignettesalz* u. 4% Ätznatron enthaltenden Lsg. versetzt ist. 25 Sekunden, nachdem man beide Lsgg. von der Flamme entfernt hat, vermischt man sie, ohne umzurühren, und erkennt die Ggw. von Glykose an der Ausscheidung von Kupferoxydul. Tritt eine solche nicht ein, so vermehrt man den Kupferzusatz. Die Probe ist weniger gut, als die FEHLING'sche, und außerdem sehr umständlich. 16. Bei Anwendung der *Fehling'schen Flüssigkeit* erhält man die besten Resultate. Um hierbei die Reduktion durch normale Harnbestandteile zu vermeiden, wendet man möglichst wenig Harn für die Probe an. 1 Tropfen eines Harns mit 1% Zucker giebt die Rk.; enthält der Harn nur 1‰, so genügen 10 Tropfen, um die Rk. hervorzurufen.

Die Entfernung von solchen Substanzen, die Wismut- und Kupferoxyd reduzieren, durch vorgängige Filtration des Harns durch Kohle vermindert den Gehalt an Glykose, da auch diese zum Teil von der Kohle zurückgehalten wird. Besser ist die von SALKOWSKI vorgeschlagene Konzentration der Glykose, indem man zu 30 ccm Harn 10 ccm Normalkupfersulfatlsg. und 17,6 ccm Normalnatronlauge fügt; man verdünnt nach 25 Minuten auf 100 ccm, filtriert, trocknet den Rückstand durch Filtrierpapier, l. ihn in 50 ccm verd. HCl, fällt das Kupfer durch H_2S, neutralisiert genau und engt ein. — Am besten prüft man Harn zuerst mit FEHLING'scher Lsg., kontrolliert dann die Probe nach den Methoden von NYLANDER und RÜBNER und stellt zur vollständigen Sicherheit einen Gärversuch an. — Der Vf. giebt eine Tabelle über das Verhalten verschiedener Stoffe, die normal oder nach Aufnahme von Medikamenten Bestandteile von Harn sein können, gegen die beschriebenen Proben. (Schweiz. Wochschr. Pharm. **31**. 225—28. und 237—41. 16/6. und 23/6.) BODLÄNDER.

A. Prager und **J. Stern**, *Über die Verseifung von Fetten mit konzentrierter Schwefelsäure nach Kreis und deren Modifikationen.* Vff. haben jetzt (vergl. **93.** I. 861) nach den neueren Angaben von SCHATZMANN und KREIS (**93.** I. 995) bei der Verseifung mit konz. H_2SO_4 von 91,53% bessere Resultate erhalten. Sie bestätigen ferner die von KREIS gemachte Beobachtung (**93.** I. 235), daſs für Margarine, Rinder- und Nierenfett die REICHERT-MEISSL'sche Zahl bei Anwendung von konz. H_2SO_4 viel höher ausfällt, als nach der gewöhnlichen Methode. Es ist dies ein unschätzbares Mittel, Verfälschungen in der Butter nachzuweisen. Übrigens erhalten Vff. nur bei Befolgung der von ihnen angegebenen (l. c.) Modifikation brauchbare Resultate, nach der PINETTE'schen Modifikation (**93.** I. 803) dagegen zu niedrige Werte. (Chem.-Ztg. **17.** 880. Lab. BEIN. Berlin.) MUHLERT.

J. Lewkowitsch, *Beitrag zur Analyse der Fette. III. Die Bestimmung von Harz in Seifen.* (Forts. v. **92.** I. 652.) Der Vf. prüfte die verschiedenen Modifikationen der Methoden von GLADDING und von TWITCHELL. Die erste Methode beruht auf der Löslichkeit der Silbersalze der Harzsäuren in Ä. In der ursprünglich vorgeschlagenen Modifikation werden die gemischten Säuren mit A. aufgenommen, durch alkoh. Kalilauge etwas übersättigt, mit festem Silbernitrat versetzt und mit Ä. geschüttelt. Ein Teil der wss. Lsg. wird abpipettiert, und die darin enthaltenen Harzsäuren werden gewogen. Die Löslichkeit der Silbersalze der Fettsäuren in Ä. ist der Hauptfehler dieser Methode, und dieselbe giebt deshalb sehr schlechte Resultate. Bei der von HÜBL und STÄDLER vorgeschlagenen Abänderung werden die trockenen, gemischten Silbersalze mit Ä. extrahiert, aber auch hier bewirkt die Löslichkeit von Silbersalzen der Fettsäuren in Ä. einen Fehler. Während dieser die Menge der erhaltenen Harzsäuren erhöhen müſste, sind die gefundenen Zahlen meist zu niedrig. Dasselbe findet auch bei Ausführung der GLADDING'schen Methode nach den Vorschriften von GRITTNER und SZILAZI statt. Hierbei wird die Hauptmenge der Fettsäuren in Form der Kalksalze durch Fällung aus alkoh. Lsg. entfernt, und aus dem in Lsg. gebliebenen Säuregemisch werden die Harzsäuren durch Silbernitrat ausgefällt.

Bessere Resultate ergab die Methode von TWITCHELL (**91.** II. 734), die darauf beruht, daſs die Fettsäuren in alkoh. Lsg. durch HCl-Gas in Äthyläther übergeführt werden, während aus dem Harz Abietinsäure ausgeschieden wird. Die letztere wird entweder maſsanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. Bei der maſsanalytischen Bestimmung besteht die Unsicherheit über die Verbindungszahl der Abietinsäure. Bei Unters. von 6 Proben fand der Vf. für dieselbe Zahlen, die von 340,8—364,03 schwankten. Der mittlere Wert betrug 348,33. Eine weitere Unsicherheit besteht darin, daſs die Fettsäuren nicht sämtlich verseift werden, und endlich vielleicht auch in der Zers. eines Teiles des Harzes durch das HCl-Gas. Bei der Wägung der Harzsäuren machen sich zum Teil dieselben Fehlerquellen bemerkbar, und als weitere Schwierigkeit tritt noch dazu, daſs die Lsg. der Fettsäuren in PAe. sich von der Lsg. der Harzsäuren in Kalilauge schwer abtrennen läſst. Die gefundenen Mengen der Harzsäuren sind meist zu niedrig — ca. 90% der vorhandenen, aber die Methode liefert weit sicherere Resultate als die von GLADDING. (J. Soc. Chem. Ind. **12.** 503—8. Yorkshire Section [1/5.*] 30/6.) BODLÄNDER.

Oscar Textor, *Eine Methode zur raschen technischen Analyse von Hochofenschlacken.* Um Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia und Schwefel in 1—2 Stdn. zu bestimmen, giebt der Vf. ein genaues Schema der Reihenfolge der einzelnen Operationen. Es werden drei Einwagen gemacht, eine zur Bestimmung des Schwefels, eine für Kieselsäure und Thonerde und eine für Kalk und Magnesia. Den *Schwefel* bestimmt man durch Auflösung der Schlacke in HCl unter Zusatz von gemessener Jodlsg., die zum Teil durch den entwickelten H_2S reduziert wird, u. Zurücktitrierung

des Überschusses. *Kieselsäure* und *Thonerde* werden wie gewöhnlich bestimmt. Nach Auflösung der zur Bestimmung von *Kalk* und *Magnesia* dienenden Probe macht man die Kieselsäure nicht unl., sondern fällt sie zusammen mit Thonerde durch NH_3. Das Filtrat hiervon teilt man, fällt in beiden Teilen den Kalk als Oxalat, filtriert den einen, wäscht, l. den Nd. in verd. H_2SO_4 und bestimmt die Oxalsäure durch Filtration mit Permanganat. Von dem anderen Teil des mit Oxalat versetzten Filtrats von Kieselsäure und Thonerde filtriert man einen aliquoten Teil ohne auszuwaschen, fällt die Magnesia durch Natriumphosphat u. Schütteln in einer Maschine, filtriert, wäscht, glüht u. wägt. (J. Anal. and Appl. Chem. **7**. 257—62. Mai.) Bodl.

Technische Chemie.

C. Häussermann, *Über die Herstellung von Chlor und Natronhydrat auf elektrolytischem Wege.* Den Ausführungen von Cross u. Bevan (**93**. I. 406) stimmt der Vf. im wesentlichen bei. Die von Lesueur (vgl. Riekmann, **92**. II. 767) vorgeschlagenen Diaphragmen aus Albumin sind sehr wenig haltbar, und der Vf. glaubt deshalb nicht, daſs dieselben praktische Bedeutung gewinnen werden. Dagegen hält der Vf. die von Pukall (Seite 92) konstruierten Thonfilter für ein geeignetes Diaphragmenmaterial. In dem Kostenanschlag von Cross und Bevan sind die Kosten im groſsen und ganzen etwas zu hoch gegriffen, und es kann deshalb um so eher der Ansicht dieser Autoren beigestimmt werden, daſs die Elektrolyse die Sodafabrikation von Grund aus umgestalten wird. Die elektrolytische Zerlegung des Chlorkaliums ist der chemischen Fabrik Griesheim schon im Jahre 1890 gelungen. (Z. angew. Ch. 1893. 392—94. 1/7.)
Bodländer.

J. E. Stead, *Die Entfernung des Schwefels aus dem Eisen.* Durch mehrere Verss. stützt der Vf. seine Ansicht, daſs Kalk dem Eisen den Schwefel nach der Rk. $FeS + CaO = FeO + CaS$ entzieht, während Hilgenstock annimmt, daſs die Rk. nur durch Vermittlung reduzierender Stoffe erfolgt:

$$FeS + CaO + H_2 = CaS + Fe + H_2O.$$

Der Vf. bespricht ferner das Verhalten des Schwefels im basischen und sauren Bessemerverfahren u. das von Hilgenstock (**91**. II. 896) angegebene Hörder Schwefelabscheidungsverfahren. (Iron and Steel Inst. Frühlings-Meeting; Österr. Z. Berg-Hütt. **31**. 343—46. 8/7.) Bodländer.

Dreyfus, *Rasche Fortschritte der Aluminiumfabrikation.* Es wurden bisher jährlich folgende Mengen Aluminium in den Fabriken von Neuhausen und von Froges fabriziert:

	1890	1891	1892	1897 (bis Anfang Juni)
Neuhausen	30 000	60 000	300 000	1 000 000 Kilogramm
Froges	7 000	20 000	80 000	160 000 Kilogramm.

Die Hauptverwendung findet Aluminium für die militärische Ausrüstung und für den Bau von Torpedos. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 481—82. [7/6.*] 5/7.) Bodl.

Knörtzer, *Extraktion des Goldes aus seinen Erzen durch Cyankalium.* Der Vf. legt seiner Besprechung Unterss. von **L. Janin** (Californien) zu Grunde. Bei dem *Arthur-Forrest-Prozeſs* wird sowohl gediegenes Gold als auch solches, welches im Pyrit enthalten ist, durch *Cyankalium* in Lsg. gebracht. Bringt man goldhaltige Pyritkrystalle in Cyankaliumlsg., so bleiben die Krystalle scheinbar unverändert, es bilden sich aber feine Spaltrisse in dem Krystall von der Form der Bienenwaben und daraus folgt, daſs das Gold im Pyrit nicht innig mit dem FeS_2 gemischt ist,

sondern in gewissen Flächen angeordnet, die zu einander im Verhältnis der Krystallflächen stehen. Ob das Gold im gediegenen Zustande oder als Sulfid in dem Pyrit verteilt ist, läfst sich aus diesen von MORTON angestellten Verss. nicht erkennen, da sowohl metallisches Gold, wie das Sulfid von Cyankalium gelöst wird.

Praktische Verss. über die Extraktion von Gold aus verschiedenen, goldhaltigen Pyriten zeigen, dafs das Verf. nicht auf alle Erze anwendbar ist. Aus einem Pyrit von Oregon, aus welchem durch Amalgamierung kein Gold, durch chlorierendes Rösten 90% des vorhandenen Edelmetalles extrahiert werden, wurden durch Cyankalium nur 28,9% des Goldes, 26,7% des Silbers extrahiert. Verschiedene andere Erze gaben an Cyankalium 68—95% ihres Goldes, 22—85% ihres Silbers.

Die chemische Rk. bei der Auflösung des Goldes verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2Au + 4KCy + O + H_2O = 2AuCy.2KCy + 2KOH.$$

Die in Wirklichkeit notwendige Menge Cyankalium ist die 60fache der theoretischen und nimmt sehr rasch zu, wenn das Mineral saure Salze enthält. Namentlich zersetzen die bei der Verwitterung des Pyrits entstehenden l. und unl. Ferrosulfate viel Cyankalium. — Man entfernt deshalb vor Zusatz der Cyankaliumlsg. durch W. die l., durch Behandlung mit alkal. Fll. die unl. Sulfate. Die Ausfällung des Goldes erfolgt theoretisch nach der Gleichung:

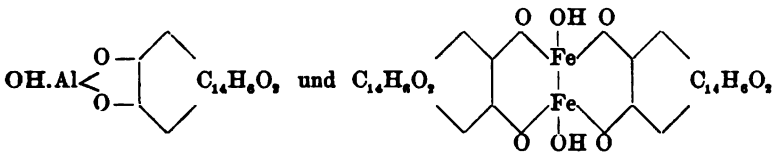
$$2AuCy.2KCy + Zn = 2Au + K_2ZnCy_4.$$

In Wirklichkeit ist der Verbrauch an Zink ein weit gröfserer, und man fällt durch einen Teil Zink nur 0,07 Teile Gold. Der Überschufs an Zink trägt dazu bei, Cyankalium zu zerstören, und man hat deshalb vorgeschlagen, das Gold durch Natriumamalgam auszufällen. Zur Zers. von Cyankalium trägt aufserdem noch die Einw. von Sauerstoff der Luft, Kohlensäure und die Auflösung von Metallen bei, die durch Zink nicht ausgefällt werden. Um den Cyangehalt schon gebrauchter Lsgg. festzustellen, verd. man eine gemessene Menge mit W., teilt sie in zwei gleich trübe Hälften und setzt zu der einen Hälfte so lange gemessene Silbernitratlsg. hinzu, bis die Trübung in ihr stärker wird, wie in der Vergleichsflüssigkeit. — Der Vf. beschreibt die bei der Ausführung der Extraktion in der Praxis angewandten Apparate und die Arbeitsmethode. Im Witwatersrandt-Distrikt (Süd-Afrika) sind von Juni bis Dezember 1892 19 708 kg Gold gewonnen werden und davon 15,7% durch das Cyankaliumverfahren. Man berechnet die Kosten der Behandlung mit Cyankalium auf 8,25 Franken für die Tonne Erz bei einer Extraktion von 67% des vorhandenen Goldes. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 529—41. 5/7.) BODLÄNDER.

J. Nefsler, *Über die chemische Beurteilung der Weine und die Bestimmung des Extrakt- und Zuckergehaltes in jungen Weinen.* Verfasser führt aus, dafs es im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes sei, wenn man, wie er vorgeschlagen, den 0,1% übersteigenden Zuckergehalt eines Weines von dem gefundenen Extrakt abziehe, um den wahren Extraktgehalt zu finden. Dies gilt besonders auch für junge Weine, die häufig von den Händlern, um sie „vollmundiger" zu machen, vor beendeter Gärung in stark geschwefelte Fässer gefüllt zum Versandt gebracht werden. Nachdem dann später Nachgärung eingetreten, u. aller Zucker bis auf 0,1% verschwunden ist, sinkt der Extraktgehalt, der vorher noch normal war, häufig unter 1,5%. (Chem.-Ztg. **17**. 878.) MUHLERT.

C. Liebermann, *Zur Theorie der Beizfärbungen.* Bekanntlich haben beizenfärbende Farbstoffe stets zwei in o-Stellung zu einander befindliche Hydroxyl- oder Hydroxyl- u. Carboxylgruppen. Aufserdem enthalten die Beizen stets Oxyde, bezw. mehrwertige Elemente (Cr, Fe, Al, Sn). Vf. vermutet nun, dafs die so gebildeten

Farben ringförmige Konstitution haben, was bei m- oder p-Verbb. nicht möglich wäre. Es könnte z. B. Alizarinthonerde und Alizarineisen (Alizarinrot und Alizarinviolett) den Formeln:



entsprechen. Es sind Verss. im Gange, um zu ermitteln, ob in den Beizfarben Säure und Basis in konstantem und eventuell in welchem Verhältnis stehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1574—78. 26/6. [12/6.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

R. Ed. Liesegang, *Lichtempfindliche Molybdänverbindungen.* Wss. Lsgg. von molybdänsaurem Ammon werden durch Licht nur in Ggw. von organischen Substanzen gefärbt. Am stärksten wirkt ein Zusatz von Milchsäure, welcher bewirkt, daſs sich die Lsg. im Sonnenlicht intensiv blau färbt und nach längerer Belichtung einen Nd. absetzt. Durch Titrierung der belichteten Lsg. mit Chamäleon läſst sich die Einw. des Sonnenlichtes feststellen; doch ist es noch nicht sicher, ob solche Lsgg. für aktinometrische Zwecke geeignet sind. Papier, welches mit Ammoniummolybdat getränkt ist, färbt sich im Lichte. Zusätze organischer Substanzen erhöhen die Empfindlichkeit des Papiers. Der Einfluſs der Zusätze verschiedener anorganischer Salze auf die Empfindlichkeit wurde festgestellt; einige erhöhen, andere vermindern die Empfindlichkeit. Im Dunkeln verschwinden die Färbungen wieder durch Oxydation mittels des Luftsauerstoffs. Eine Verstärkung des Bildes gelang weder durch Silbernitrat, noch durch Platinchlorürkalium, Hydrochinon, Natriumacetat oder salzsaures Hydroxylamin. (Phot. Arch. **34**. 193—96. 1/7.) BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Ein System der Entwickler.* Das Hydroxylamin ist ein Entwickler; bringt man dessen Radikale NH_2 und OH in einen Benzolkern, so sind die entstehenden Substitutionsprodukte Entwickler, wenn die Radikale o- u. p-Stellung, nicht aber, wenn sie m-Stellung zu einander einnehmen. Das p- und o-Amidophenol entwickeln aber nur in alkal. Lsg., führt man noch eine NH_2-Gruppe in das Molekül ein, so erhält dieses dadurch alkal. Charakter und deshalb entwickelt das Diamidophenol schon in neutraler oder schwach saurer Lsg. (Der Vf. bemerkt selbst, daſs Einführung einer zweiten OH-Gruppe denselben Erfolg hat; hierdurch wird aber der alkal. Charakter nicht vermehrt, sondern vermindert. D. Ref.) Auch Hydrazin ist ein Entwickler; bei Einführung der beiden NH_2-Gruppen desselben in einen Benzolkern sind wieder nur diejenigen Substitutionsprodukte, in denen die NH_2-Gruppen o- oder p-Stellung einnehmen, Entwickler; also o- und p-Phenylendiamin, nicht aber m-Phenylendiamin. Gleiches gilt von den aus Wasserstoffsuperoxyd abzuleitenden Derivaten; Hydrochinon und Brenzkatechin entwickeln, Resorcin ist kein Entwickler. (Phot. Arch. **34**. 196—99. 1/7.) BODLÄNDER.

P. Gerald Sanford, *Die Fabrikation von Nitroglycerin.* (Forts. zu S. 183.) Bei der Fabrikation ist namentlich durch fortgesetzte Unterss. die Beschaffenheit der HNO_3 zu kontrollieren, da deren Konzentration und Reinheit hauptsächlich gute Erfolge sichert. Die Säure muſs möglichst konz. sein und mindestens 70% HNO_3 enthalten, der Gehalt an Stickoxyden darf 1% nicht übersteigen, Sulfate u. Chloride müssen fehlen. Die Analyse erfolgt durch Bestimmung von D. nicht genau genug, sondern muſs acidimetrisch und durch Titration mit Permanganat ausgeführt werden. Die Schwefelsäure muſs 96,5—97% H_2SO_4 enthalten und möglichst rein sein. Das

Glycerin darf nach Verdünnung mit W. auf die Hälfte beim Einleit stoffdioxyd keinen Nd. oder Ausscheidung von Fettsäuren geben. Au D^{15}. mindestens 1,261 betragen, Kalk und Chlor müssen fehlen, Arse dürfen nur in Spuren zugegen sein. Beim ruhigen Verdampfen in ein bei 160° dürfen nicht mehr als 0,25 anorganischer u. organischer Rüc bleiben. Der Vf. beschreibt ferner die einzelnen Manipulationen bei d des Nitroglycerins und bei der Verarbeitung der Abfallsäure. (J. A Chem. **7**. 262—77. Mai. London.)

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung haltigen Farbstoffen der Alizarinreihe.* Wie in der Patentschrift Nr. ist, entstehen durch Oxydation des Alizarinbordeaux verschiedene A das Chinon des Alizarinpentacyanins u. weiter ein Gemenge der Chino hexacyanins mit dem des Alizarinhexaoxyanthrachinons. Läfst man au nach dem Verf. des Patentes Nr. 62 019 Ammoniak einwirken, so schiedene, aber einander sehr ähnliche Farbstoffe, welche wahrscheinli sind. Zu ihrer Darst. rührt man das Anthradichinon mit der 1 20%ig. Ammoniakflüssigkeit an und erwärmt in offenen oder geschlos auf 50—100°. Die gleichen Farbstoffe entstehen, wenn man die Cya Hydrochinonfarbstoffe bei Ggw. von Ammoniak durch einen Luftstrom Produkte erzeugen auf chromgebeizter Wolle grünstichig blaue Nuanc **14**. 482. DRP. 68 112. 27/2. 91. — III. Zus.-Pat. zu 62 019. 14/9. 90.; u. II. Zus.-Pat. zu 65 569; C. **93**. I. 552.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstell stoffen durch Kondensation von Oxaxinen mit alkylierten Amidobenzhy* Kondensation der alkylierten Diamidobenzhydrole mit Farbstoffen d entstehen Verbb., welche neben dem Charakter eines Farbstoffs noch d Leukokörpers besitzen und sich als solche weiter zu neuen Farbst lassen, welche intensiver als die Leukokörper färben. Man erhält so d 27 kg Tetramethyldiamidobenzhydrol auf 31 kg Neublau in 250 kg einen Farbstoff, dessen salzsaures Salz in W. ll. ist u. tannierte Baum und waschechten blauen Tönen anfärbt. Durch Oxydation mit Bl saurer Lsg. entsteht ein Prod., das tannierte Baumwolle ebenfalls blau eine bedeutend gröfsere Farbkraft besitzt. (Patentbl. **14**. 566. DRP. 6

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung v aus Alizarinbordeaux und seinen Analogen.* Durch Oxydation des schrift Nr. 58 480 beschriebenen Chinolinderivates des Alizarinborde Hexaoxyanthrachinons des Patentes Nr. 64 418 mit Braunstein und k bei einer Temperatur zwischen 20 u. 30° nach dem Verf. des Hauptp die genannten Körper in sogen. Anthradichinone übergeführt werd Produkte erhält man durch Oxydation in alkal. Lsg. beim Einblasen Luftstromes. Beim Eingiefsen in Eiswasser scheiden sich die Dichi Abstumpfen der Hauptmenge der Säure durch Alkali als braunrote N Anthradichinone werden durch Behandeln mit Reduktionsmitteln, Säure, sowie schon durch bloſses Erhitzen mit W. oder verd. Säuren chinone, d. h. in die Ausgangsmaterialien umgewandelt. (Patentbl. 68 113. 27/2. 91/2. 91. — V. Zus.-Pat. zu 62 018. 12/6. 90.; C. 9 IV. Zus.-Pat. zu 66 153; C. **93**. I. 1079.)

Schluſs der Redaktion: den 25. Juli 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 7. 16. August.

Apparate.

L. L. de Koninck, *Zuverlässiger Destillieraufsatz.* Der Vf. hat einen Destillieraufsatz durch GEISSLER's Nachfolger in Bonn konstruieren lassen, der dem von M. MÜLLER (S. 3) beschriebenen sehr ähnlich ist. Der untere Teil (Fig. 37) des Aufsatzes ist durch einen Kork auf der Destillationsflasche befestigt; die Dämpfe treten durch die seitliche Öffnung *a* ein, die niedergeschlagene Flüssigkeit tropft durch die ausgezogene Spitze in den Ballon zurück. Die Dämpfe entweichen dann durch Rohr *c* und *f*, während mitgerissene Tropfen durch *d* zurückgeführt werden. Bei fraktionierter Destillation kann man wie in Fig. 38 das Thermometer *g* einsetzen. (Z angew. Ch. 1893. 394—95. 1/7.) BODLÄNDER.

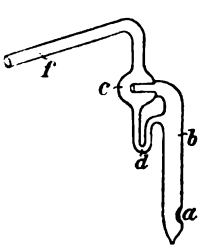


Fig. 37.

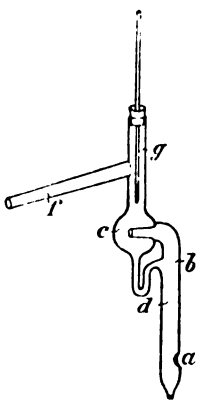


Fig. 38.

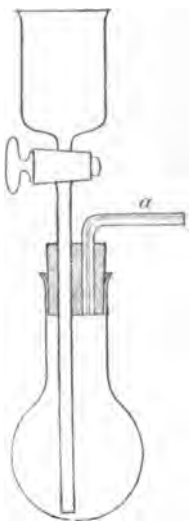


Fig. 39.

G. Lunge, *Vereinfachung am Kohlensäureapparat von Lunge und Marchlewski.* An Stelle des **91**. I. 998 beschriebenen Apparates, welcher zu zerbrechlich ist, empfiehlt der Vf. zur Entwickelung der CO_2 das Fig. 39 gezeichnete Kölbchen. Bei demselben treten die Röhren durch einen Kautschukstopfen hindurch, und das Kapillarrohr *a* ist leicht zu ersetzen. Für die Kohlenstoffbestimmung im Eisen muſs der **91**. II. 501 beschriebene Apparat beibehalten bleiben, weil hier jede organische Substanz auszuschlieſsen ist. (Z. angew. Ch. 1893. 395. 1/7.) BODLÄNDER.

W. Borchers, *Eine neue Dynamomaschine für metallurgische Versuchslaboratorien und Hörsäle.* Um mit derselben Dynamomaschine verschiedenen Anforderungen des Unterrichts genügen und z. B. Analysen durch Elektrolyse, elektrisches Schmelzen, Löten, Schweiſsen etc. ausführen zu können, lieſs der Vf. durch MAX SCHORCH & Co.

in Rheydt eine Nebenschlufsdynamomaschine konstruieren, deren Ma
mit mehreren verschieden schaltbaren Wickelungen versehen sind
Parallel- und Hintereinanderschaltung verschiedene Stromstärken und
erreicht werden können. Es ist dadurch möglich, bei 1200 Anke
der Minute über alle Spannungen von 4—60 Volt und über alle
15—120 Ampère zu verfügen. Für analytische Arbeiten soll der
nicht direkt benutzt, sondern einer Akkumulatorenbatterie entnom
angew. Ch. 1893. 434—35. 15/7. Duisburg.)

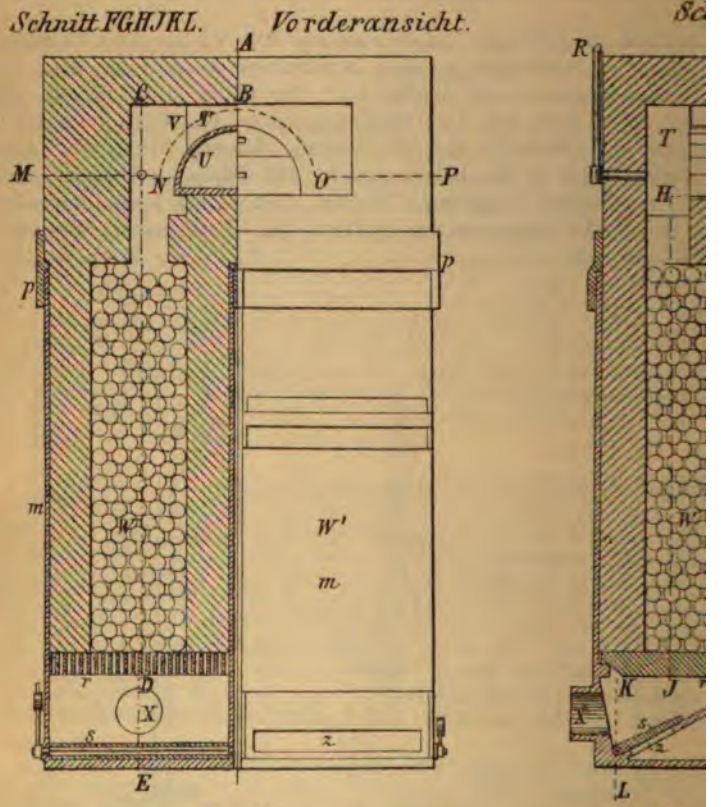


Fig. 40.

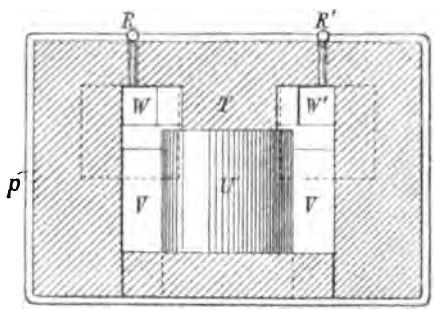
Fig.

W. Borchers, *Muffelofen mit Leuchtgasheizung und Wärm
metallurgische Probierlaboratorien.* Der in den Figuren 40—42 da
rativgasofen ist die Modifikation eines kürzlich für das Laboratori
westfälischen Hüttenschule zu Duisburg vom Vf. konstruierten Glü
ofens. Während letzterer vorwiegend für die Arbeiten in Labora
hüttenwerken u. Metallgiefsereien berechnet ist, soll die hier ausgefü
den Ansprüchen der metallurgischen Laboratorien entgegenkomme
nach des Vfs. Beschreibung folgendermafsen eingerichtet.

Der Heiz und Verbrennungsraum V ruht auf einer von den W
und W^1 getragenen gufseisernen Platte p; seine Wände bestehe
Steinen. Die Wärmespeicher bilden etwa 1000 mm tiefe, mit Cha

Steingitterwerk ausgefüllte Räume von quadratischem Querschnitt (120 × 120 bis 150 × 150 mm). Ihre Wandungen bestehen ebenfalls aus Chamottemauerwerk, welches in gufseiserne Mäntel *m* eingesetzt ist. Kugeln und Chamottewände ruhen auf dem Roste *r*. Der Raum unter dem Roste eines jeden Speichers besitzt zwei Öffnungen: *X*, als Fuchs mit dem Schornsteine in Verb. stehend, und *Z*, für den Eintritt der Luft bestimmt. Eine in jedem der beiden Räume angebrachte Eisenplatte *S* schliefst entweder die eine oder die andere der Öffnungen eines der Speicher.

Die Muffel *U* ruht mit dem hinteren Ende auf einem Vorsprunge einer von der Rückwand des Verbrennungsraumes aus ein kurzes Stück in den letzteren einspringenden Wand *T*. Diese Wand hat aufserdem den Zweck, die Flammenrichtung festzulegen. — Als Brennstoff dient Leuchtgas. Dasselbe wird durch die Rohrleitungen *R* und R^1 dem Ofen zugeführt, in welchen es durch Öffnungen in der Rückwand des Verbrennungsraumes entweder rehts oder links von der Muffel eintritt. Die Arbeitsweise ist folgende: Man schliefse die Öffnung *Z* des Wärmespeichers W^1, die Öffnung *X* des Wärmespeichers *W*, wodurch gleichzeitig die Öffnungen *Z* in *W* und *X* in W^1 geöffnet werden. Nun lasse man von *R* aus Gas in den Ofen eintreten, entzünde dasselbe und schliefse dann die Öffnungen des Heizraumes in der Vorderwand. Die Flamme wird jetzt im Verbrennungsraume von links nach rechts ziehen. Durch *W* aufsteigend, tritt die erforderliche Verbrennungsluft zu, während die Verbrennungsgase durch W^1 in den Schornstein abziehen. Sobald die Wandungen im Verbrennungsraum zu glühen anfangen, öffne man den Gashahn des Rohres R^1, schliefse das Rohr *R*, dann die Öffnung *Z* in W^1. Die zur Verbrennung notwendige Luft wird nun in W^1 aufsteigen, sich daselbst an den heifsen Steinen erwärmend. Die Flamme nimmt ihren Weg von rechts nach links, die Verbrennungsgase schliefslich ziehen durch *W* in den Schornstein ab. Nach 30—60 Minuten öffnet man wieder das Rohr *R*, schliefst R^1, *Z* in *W* und *X* in W^1. Die Flammenrichtung ist dann wieder dieselbe wie beim Beginn der Arbeit.



Schnitt MNOP.
Fig. 42.

Je nach Bedarf schaltet man nun alle 30, 60 oder 90 Minuten die Flammenrichtung um u. wird bald Temperaturen im Verbrennungsraume haben, welche den höchsten Anforderungen entsprechen. Die Höhe der Temperatur läfst sich durch Gaszufuhr und durch Veränderung der Umschalteperioden leicht regeln. Während man bei den mit festen Brennstoffen geheizten Probieröfen oft nur bei gröfster Aufmerksamkeit Temperaturen aufrecht zu erhalten im stande ist, wie sie zur Ausführung von Kobalt- und Nickelproben erforderlich sind, hat man bei diesen Öfen seine Aufmerksamkeit mehr auf die Vermeidung zu hoher Temperaturen zu richten.

Die Herstellung dieser Öfen hat auf des Vfs. Ersuchen die niederrheinische Hütte, Duisburg, übernommen. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **52**. 243—44. Duisburg, rheinisch-westfälische Hüttenschule. Juli.) ARENDT.

Anorganische Chemie.

H. Puchner, *Der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre.* Vf. hat den CO_2-Gehalt der Luft regelmäfsig während längerer Zeiträume gleichzeitig an verschiedenen Orten beobachtet, und zwar in München. 1. In der Stadt, teils auf einem Turme, teils am Fufse desselben. — 2. In der Vorstadt. — 3. Aufserhalb der Stadt auf einer nach allen Seiten freien Fläche. — 4. Im Walde, in einer Schonung, die aus Sträuchern und 8 m hohen Birken bestand. — 5. Auf einer in einen rasch fliefsenden Arm der Isar hineinragenden Landspitze unweit München. — 6. Am Ufer eines Teiches im Parke zu Nymphenburg. Die Luft über und in der Stadt war bei Tag u. Nacht in der kalten Jahreszeit beträchtlich reicher an CO_2 als in der warmen. Tag und Nacht finden verschiedene Schwankungen statt, die nicht überraschen können, da für die Örtlichkeit die Ausatmung der auf engem Raume zusammenwohnenden Menschen und die Raucherzeugung in Betracht kommt. Deutlichen Einfluſs auf den CO_2-Gehalt der Luft hat nur die Raucherzeugung. — Der CO_2-Gehalt der Freilandluft wurde 1 cm, 2 m und 10 m hoch über dem Boden ermittelt und schwankte in allen Höhenlagen fortwährend und beträchtlich. Die CO_2 nimmt bei Nacht bald zu, bald ab im Vergleich zum vorangegangenen Tage. — Der CO_2-Gehalt der Waldluft wurde ebenfalls in verschiedenen Höhen ermittelt und zeigte groſse Unregelmäfsigkeiten, weil er von den verschiedensten Faktoren abhängig ist. Im allgemeinen wurde die Waldluft CO_2-reicher als die Luft im Freien gefunden. — Der CO_2-Gehalt der Luft über stehenden u. fliefsenden Gewässern zeigte je nachdem verschiedene Schwankungen.

Aus allen Unterss. des Vfs. geht unzweideutig hervor, daſs die meisten Ergebnisse (1527 Bestimmungen unter 1741) auf einen zwischen 2,0—5,5 Volumteilen, im Mittel bei 3,67 Volumteilen liegenden CO_2-Gehalt in 10 000 Volumteilen der Atmosphäre hinweisen, daſs mithin die Annahme weit geringerer Schwankungen der CO_2 in der Luft nicht stichhaltig ist. (Forschungen auf dem Geb. d. Agrikulturphys. **15**. 296—383; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 433—40. Juli.) Sachsse.

Moritz Traube, *Berichtigung.* Bei Verss., behufs Feststellung der Eigenschaften, die Verb. SO_4 (**91**. II. 147) durch Behandlung der elektrolysierten Schwefelsäure mit Bariumphosphat zu erhalten, resultierte stets gewöhnliche Überschwefelsäure. Möglicherweise bildet sich die Verb. SO_4 unter noch nicht ermittelten Bedingungen, seine Existenz kann jedoch für jetzt nicht aufrecht erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1481. 26/6. [10/6.] Berlin.) Wachter.

Odin T. Christensen, *Einige Reaktionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen.* Gewisse Analogien zwischen der Farbe verschiedener Doppelcyanide und Metallammoniakverbb. und zwischen der Farbe einiger Doppelchloride und Doppelfluoride von Cr und Mn faſste Vf. in früheren Arbeiten als Zeichen einer analogen Konstitution dieser Verbb. auf. Später zeigte Vf., daſs in vielen solchen Doppelsalzen 1 Mol. H_2O dieselbe Rolle wie 1 Mol. Halogenmetall spielt, u. daſs in den Rhodanchromammoniakverbb. (**92**. I. 734. 859) die Salze der HSCN dieselbe Rolle spielen wie das Radikal — NH_3 — in den Metallammoniakverbb., eine Ansicht, die fast gleichzeitig O. Nordenskiöld bestätigte. Endlich wies Jörgensen nach, daſs H_2O in den Roseosalzen als ein dem NH_3 analoges Radikal auftritt. Vf. stellte sich nun die Aufgabe, eine Analogie zwischen der Aufnahme von Krystallwasser und der Aufnahme von NH_3 unter Bildung von Metallammoniakverbb. nachzuweisen, u. operierte, um der Analogie willen, mit wasserfreien Salzen und zwar bei niedrigen Temperaturen (von —40 bis —75°) mit fl. NH_3.

1. Einw. von fl. NH_3 auf violettes $CrCl_3$. Direkte Bildung von Chloropurpureochromchlorid und von Luteochromchlorid. Das in einem Gemische von fester CO_2 und Ä. abgekühlte $CrCl_3$ wird mit auf —75° abgekühltem, fl. NH_3 behandelt. Zunächst tritt keine Rk. ein. Nach Wärmezufuhr durch die Hand tritt gegen den K. des NH_3 plötzlich Rk. ein, und das $CrCl_3$ wird groſsenteils in eine rote M. verwandelt. Man wäscht das Reaktionsprodukt nach Verdunsten des NH_3 mit k. W. aus, darauf mit A. und erhält das durch direkte Synthese entstandene *Chloropurpureochromchlorid*, $Cl.Cr.5NH_3.Cl$, nebenher *Luteochromchlorid*, $Cr.6NH_3.Cl_3$. Die starke Einw. des NH_3 scheint erst beim K. desselben, innerhalb enger Grenzen, stattzufinden.

2. Einw. von fl. NH_3 auf wasserfreies $FeCl_3$. Es wird augenscheinlich eine *Eisenammoniakverbindung* gebildet, die ein rotgelbes Pulver darstellt, das bei sehr niedriger Temperatur stabil zu sein scheint, durch Wärme und durch W. aber leicht zers. wird unter Bildung von Fe_2O_3 und NH_4Cl.

3. Einw. von fl. NH_3 auf Kaliumchromchlorid. $3KCl.CrCl_3$ wird durch fl. NH_3 angegriffen. Neben ausgeschiedenem KCl bemerkt man ein Gemisch von Chromammoniakverbb., darunter Chloropurpureochromchlorid. KCl wird also durch fl. NH_3 ausgetrieben aus der Verb., eine weitere Stütze für die Ansicht, daſs der eine salzartige Komponent gewisser Doppelsalze wie NH_3 in Metallammoniakverbb. oder wie einige Formen von Krystallwasser wirkt. — Zum Schluſs weist Vf. noch darauf hin, daſs fl. NH_3 als Reagens in der anorganischen und organischen Chemie eine wichtige Rolle zu spielen berufen scheint bei der Lsg. von Konstitutionsfragen wie auch als Lösungsmittel. (Z. anorg. Ch. **4**. 227—33. [13/1.*] Kopenhagen. Landw. Hochschule.) HEFELMANN.

Emanuel Glatzel, *Über normale Sulfophosphate.* Früher waren nur wenige Pyrosulfophosphate bekannt. Das erste normale Sulfophosphat, $(C_2H_5)_3PS_4$, erhielt CARIUS 1859 durch Einw. von P_2S_5 auf Hg-Merkaptid; später stellten KOVALEVSKY neben Diamyldisulfophosphorsäure $(C_5H_{11})_4PS_4$ und F. SCHWARZE $(C_6H_5)_3PS_4$ her. 1891 gelang es Vf., durch Einw. von $SbCl_3$, resp. Sb_2S_3 auf P_2S_5 das normale *Antimonsulfophosphat*, $SbPS_4$, zu gewinnen (**92**. I. 147). Durch analoge Verss. mit anderen Metallchloriden u. Metallsulfiden hat Vf. jetzt die normalen Sulfophosphate von Mn^{II}, Zn, Fe^{II}, Ni, Cd, Pb, Tl^{I}, Sn^{II}, Bi, Cu^{I}, Ag, Hg^{II} und As^{III} erhalten. — Darst. der normalen Sulfophosphate. Diese geschieht auf trocknem Wege durch Einw. von P_2S_5 entweder auf das betr. Metallchlorid oder auf das Metallsulfid oder nach einander auch auf beide. Bildungsgleichungen:

$$\text{I.}\quad 3R^{I}Cl + P_2S_5 = R_3^{I}PS_4 + PSCl_3,$$
$$\text{II.}\quad 3R_2^{I}S + P_2S_5 = 2R_3^{I}PS_4.$$

P_2S_5 und die Metallverbb. wurden stets in absolut trocknem Zustande angewendet; von P_2S_5 stets das Doppelte der berechneten Menge. Das Erhitzen geschah anfangs im Sandbade, dann nach 1—2 Stunden mit einem Einbrenner $^1/_2$ Stunde über dem Drahtnetz und schlieſslich über der freien Flamme eines Dreibrenners. Die sich unmerklich vollziehende Rk. ist vorüber, wenn sich kein $PSCl_3$, bezw. P_2S_5 mehr entwickelt. Beim langsamen Erkalten schieden sich die Sulfophosphate kryst., beim schnellen Erkalten amorph ab.

1. *Kaliumsulfophosphat*, K_3PS_4, wurde nur unrein aus KCl und P_2S_5 erhalten, wird zers. durch W., verd. HCl, verd. H_2SO_4 und verd. HNO_3 unter H_2S-Entw.; konz. H_2SO_4 wird zu SO_2 reduziert. Königswasser und Br zers. das Salz; in KOH und NH_3 ist es ohne Gasentwicklung l., unl. in A., Ä., CS_2, Bzl. und Eg. — 2. Natriumsulfophosphat, Na_3PS_4, wurde nicht erhalten aus NaCl und P_2S_5. — 3. Ammoniumsulfophosphat, $(NH_4)_3PS_4$, ebenfalls nicht. Es hinterblieb ein *weiſses Pulver* der Formel PSN(?), das noch näher untersucht wird. — 4. Die Verbindungen

$Ba_3P_2S_8$, $Sr_3P_2O_8$ und $Ca_3P_2S_8$ konnten aus den Chloriden nicht
5. *Normales Mangansulfophosphat*, $Mn_3P_2S_8$, aus P_2S_5 und auf t
gestelltem MnS. Grüne Krystallschuppen, die in schiefer Beleuch
sind, sich fettig wie Speckstein anfühlen und die Haut grünli
ohne zu schm. unter SO_2-Entwicklung und Hinterlassung einer
Luftabschluſs geglüht, dissociiert es in MnS und P_2S_5. Rkk. wie
6. *Normales Zinksulfophosphat*, $Zn_3P_2S_8$, aus $ZnCl_2$ und P_2S_5 erh
lose bis weiſse Krystallblättchen. Rkk. analog denen des Mn-Sal
Ferrosulfophosphat, $Fe_3P_2S_8$, aus FeS und P_2S_5. Tief schwarz
blättchen, welche die Haut wie Graphit färben. — 8. *Krystallis*
aus $FeCl_3$ und P_2S_5. Läſst man P_2S_5 auf wasserfreies $FeCl_3$ ei
man synthetischen Schwefelkies in sehr kleinen messinggelben
Krystalle waren äuſserst scharf ausgebildet und zeigten auf den F
Ätzung und Streifung. Sie bilden Pentagondodekaeder oder
binationen beider; auch eine Kombination von Würfel mit Dyaki
beobachtet. — 9. *Normales Nickelsulfophosphat*, $Ni_3P_2S_8$, am bes
P_2S_5 darzustellen. Braunschwarze, halb metallisch glänzende Krysta
die Haut braun färben. — 10. *Normales Kadmiumsulfophosphat*,
und P_2S_5 dargestellt. Weiſse, glänzende Krystallschuppen, die sich
stein, anfühlen. — 11. *Normales Bleisulfophosphat*, $Pb_3P_2S_8$, aus
Radialfaserige, metallglänzende, äuſserlich dem Antimon. crud. ä
zerrieben ein grünliches Pulver giebt. — 12. *Normales Thallosulfo*
aus Tl_2S und P_2S_5 dargestellt. Blätterig, kryst. gelbes Salz, l. schm
Stannosulfophosphat, $Sn_3P_2S_8$, aus $SnCl_2$ und P_2S_5 dargestellt. Bl
glänzende M. von strahlig-kryst. Gefüge, die zerrieben ein gelbes
14. Stannisulfophosphat wurde weder aus SnS_2, noch aus $SnCl_4$ od
erhalten. Aus SnS_2 bildete sich stets die Stannoverb.; die Haloidv
ohne Einw. ab. — 15. *Normales Wismutsulfophosphat*, $BiPS_4$, au
gewonnen. Kryst., schwarzgraue M. von blätterigem Bruch und A
mon. crud.; zerrieben bildet es ein rotes Pulver wie amorpher P.
Cuprosulfophosphat, $Cu_3P_2S_8$, aus CuCl und P_2S_5 gewonnen. Gelb
mikrokryst. Pulver. Längere Zeit stark über dem Gebläse erhitzt,
in diamantglänzende, schwarze Kryställchen, die weniger P und
$Cu_3P_2S_8$. Die Dissociation in Cu_2S und P_2S_5 ist auch bei stärkste
ständig, während die anderen Sulfophosphate der Schwermetalle rel
Komponenten zerfallen. — 17. Cuprisulfophosphat wurde weder aus
CuS erhalten, sondern stets die Cuproverb. — 18. *Normales Si*
Ag_3PS_4, aus AgCl und P_2S_5 erhalten. Deutlich kryst. M., die dem
zum Verwechseln ähnlich sieht. Je nach der Dauer des Erhitzens
schm. M. eine orangerote oder grauschwarze M., die ein gelbes
19. Merkurosulfophosphat war aus HgCl nicht zu erhalten, da die Rk.

$$6\,HgCl + 2P_2S_5 = 3Hg + Hg_3P_2S_8 + 2PSCl_3.$$

20. *Normales Merkurisulfophosphat*, $Hg_3P_2S_8$, aus HgS und
Kryst. M. vom Aussehen des $K_2Cr_2O_7$; liefert ein sehr leicht empfin
Pulver. Läſst sich unzers. destillieren. — 21. *Normales Antimonsulfo*
sowohl aus $SbCl_3$ wie auch aus Sb_2S_3 und P_2S_5 dargestellt (92.
angeordnete, oft zentimeterlange, schwefelgelbe, seidenglänzende Fas
males Arsensulfophosphat, $AsPS_4$, aus As_2S_3 und P_2S_5 hergestellt. G
faserige, leicht schm. und destillierbare M. Erstarrt zu einer durch
steingelben M. und liefert ein gelbes Pulver. — Im allgemeinen e
Vorstehendem, daſs von Sulfophosphaten der Alkali- und Erdalkal

unreines K-Sulfophosphat darstellbar ist. Aus den betr. Chloriden wurden die Sulfophosphate gewonnen von: Zn, Ni, Pb, Sn^{II}, Bi, Cu^{I} und Ag, aus den betr. Sulfiden die Sulfophosphate von Mn^{II}, Fe^{II}, Cd, Tl^{I}, Hg^{II} und As^{III}; das $SbPS_4$ konnte sowohl aus dem Chlorid wie aus dem Sulfid gewonnen werden. Grofser Überschufs an P_2S_5 ist stets erforderlich. Trotz grofsen P_2S_5-Überschufs müssen die Verbb. des Mn^{II}, Zn, Fe^{II} u. Cd von Sulfid durch verd. HCl gereinigt werden, die Ni-Verb. von $NiCl_2$. Je negativer das Metall ist, desto leichter verbindet sich das Chlorid mit P_2S_5 zu Sulfophosphat. Die normalen Sulfophosphate von Mn^{II}, Zn, Fe^{II}, Ni^{II}, Cd und Cu^{I} sind kryst. Pulver, die übrigen bilden schm., kryst. erstarrende Massen. Alle Sulfophosphate färben die Flamme fahlweifs, liefern beim Erhitzen an der Luft SO_2 und hinterlassen verschieden gefärbte Pulver oder verschieden aussehende Schmelzen. Hg^{II}- und As^{III}-Sulfophosphat sind unzers. destillierbar, die Salze von Pb, Tl^{I}, Sn^{II}, Bi und Sb sind leicht ohne Zers. umschm., während die Salze von Mn^{II}, Zn, Fe^{II}, Ni^{II}, Cd und Cu^{I} leicht dissociieren. Alle Sulfophosphate sind unl. in W., A., Ä., Bzl., CS_2 und Eg., werden zum Teil von HCl und H_2SO_4 unter H_2S-Entwicklung zers., durch NH_4OH- oder KOH-Lag. dagegen meist nicht verändert. Sd. HNO_3, Königswasser, HNO_3 und Br zers. die Sulfophosphate leicht; konz. H_2SO_4 wird in der Hitze zu SO_2 reduziert. — Zur Analyse der Sulfophosphate löst man diese entweder in HNO_3 und Br oder schliefst sie durch Schm. mit Na_2CO_3 und $NaNO_3$ auf. P und S werden dadurch leicht zu P_2O_5 und SO_3 oxydiert. (Z. anorg. Ch. **4**. 186—226. [27/4.] München. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss.) HEFELMANN.

L. Ouvrard, *Arsen- und Antimonchlorosulfide.* Durch Einw. von trocknem Schwefelwasserstoff auf Arsenchlorid erhält man ein Chlorosulfid, As_2S_3Cl, teils krystallinisch, teils auch amorph. Die Verb. wird langsam von sd. W. verändert in Arsenchlorid und amorphes Schwefelarsen. Chlorosulfide erhält man auch, wenn man Schwefelarsen in Chlorarsen im geschlossenen Rohre auf 150° erwärmt. Beim Erkalten setzen sich mikroskopische Krystalle, AsS_2Cl, ab. Steigert man das Verhältnis des Schwefelarsens zum Chlorarsen bei diesem Vers., und erhitzt man längere Zeit auf 180°, so erhält man die erste Verb. As_2S_5Cl. — Von Antimonchlorosulfiden sind schon mehrere durch CLOEZ und SCHNEIDER bekannt geworden. Durch Einw. von trocknem Schwefelwasserstoff auf geschmolzenes Antimontrichlorid erhält man je nach der Dauer der Einw. SbS_2Cl oder Sb_2S_3Cl. (C. r. **116**. 1516—18. [26/6.*].) SACHSSE.

Gustav Rousseau, *Über cyklische Kondensationen des Kohlenstoffes.* Bei seinen Unterss. über *Manganite*, *Kobaltite* und *Ferrite* fand Vf. cyklische Veränderungen dieser Salze durch die Wärme, derart, dafs z. B. beim Erhitzen von Barium- oder Strontiummanganaten gegen 800° das Manganit $MnO_2.RO$, darauf bei 1000—1200° das Manganit $2MnO_2.RO$ entstand, und endlich nahe der Weifsglut das primäre Manganit $MnO_2.RO$ zurückgebildet wurde. Vf. schlofs, dafs bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch hohe Temperaturen nacheinander die verschiedenen isomeren Formen des Kohlenstoffs zwischen der Rotglut und 3000° entstehen müfsten. In der That gelang es, die Existenz eines Cyklus, Graphit-Diamant-Graphit, bei Temperaturen zwischen 2000° und 3000° festzustellen. In einem ausgehöhlten Kalkblock wurde Kohlenstoffcalcium in einem elektrischen Strome auf hohe Temperaturen erhitzt. Tropfenweise hinzutretendes W. entwickelte aus dieser Verb. einen regelmäfsigen Strom von *Acetylen*, welches durch den elektrischen Strom zersetzt werden sollte. Nach $1^1/_2$ Stunde war die Rk. vollendet. Aus den Rückständen hat Vf. einige Körner schwarzer *Diamanten*, welche im Methylenjodid untersanken, etwas mehr *Carbonado* von geringerem D. und endlich eine erhebliche Quantität Graphit isoliert. Im ganzen wurden 20 mg *künstliche Diamanten* in rundlichen Massen von schwarzem Glanze und rauher Oberfläche erhalten. Dieselben erreichen eine Gröfse

bis zu 0,5 mm, ritzen stark Korund und zeigen alle Eigenschaften der Diamanten. Der bei dieser Darst. gewonnene *künstliche Graphit* bildet u. Mk. schwarze, blätterige Massen und scheint nach seinem Oxyd identisch mit der Reifsbleivariation, welche bisher noch nicht künstlich dargestellt wurde. Der Diamant kann nach diesen Verss. unter atmosphärischem Druck entstehen, falls man Kohlenwasserstoffe bei einer Temperatur unter 3000° zers. (C. r. **117**. 164—67. [17/7.].) FROMM.

Tarible, *Verbindungen des Borbromids mit den Phosphorbromiden.* Zur Darst. des Brombors liefs Vf. auf reines, amorphes Bor trocknes Brom einwirken, wobei man fast theoretische Ausbeute erhält. Mischt man Brombor mit Phosphortribromid, so gesteht das Gemisch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu der Verb. PBr_3. BBr_3. Dieselbe bildet farblose Krystalle, die bei 61° schm. und sich in Schwefelkohlenstoff und Chlf. l. Durch W. werden sie zers. Im H-Strome sublimieren die Krystalle unter teilweiser Zers. — Bringt man eine Lsg. von BBr_3 in Schwefelkohlenstoff in eine ebensolche Lsg. von PBr_5, so bildet sich unter Wärmeentwicklung ein krystallinischer Nd. von der Zus. $PBr_5.BBr_3$. Die Krystalle sehen anfangs weifs aus, färben sich aber bald gelb und zers. sich ebenfalls mit Wasser. (C. r. **116**. 1521—24. [26/6.*].) SACHSSE.

Moritz Traube, *Über die bei der freiwilligen Oxydation des Zinks entstehenden Wasserstoffhyperoxydmengen und über Verbrennung durch Sauerstoff überhaupt.* Die Ansicht, dafs die Moleküle des Sauerstoffgases, an sich passiv, bei allen Oxydationen völlig gespalten werden, und erst die von einander getrennten Sauerstoffatome die Oxydation bewirken, ist für viele Fälle nicht zutreffend. Die Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur (langsame Verbrennung, freiwillige Oxydation, Autoxydation) erfolgt unter Spaltung des in diesen Prozessen eine aktive Rolle spielenden Wassers, und werden die beiden Atome des Sauerstoffmoleküls, ohne von einander getrennt zu werden, gleichzeitig chemisch gebunden.

Die langsame Verbrennung des Zinks z. B. erfolgt in zwei Stadien:

$$1.\quad Zn + 2H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2.$$
$$2.\quad Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2,$$

so dafs zunächst der gesamte Sauerstoff in Wasserstoffsuperoxyd übergeht, u. letzteres dann durch weitere Wirkung des Zinks wieder zerstört wird.

SCHÖNBEIN hatte hierbei die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd als Zwischenprod. schon erkannt und auch die Abnahme desselben während des Schüttelns von Bleiamalgam mit sehr verd. Schwefelsäure u. Luft festgestellt.

Wird die Zerstörung des einmal gebildeten Wasserstoffhyperoxyds verhindert, indem man durch die Ggw. alkalischer Erden, z. B. von Calcium-, Barium- oder Strontiumhydrat und etwas Kalihydrat alles H_2O_2 im Moment des Entstehens sofort als unl. Verb., z. B. Calciumhyperoxyd, niederschlägt, so wird die Ausbeute an Wasserstoffhyperoxyd zuerst nahezu quantitativ (gef. 98,8%), sinkt dann infolge geringer Einw. des z. B. Zinkamalgams auf das unl. Metallhyperoxyd allmählich, bleibt aber schliefslich im Durchschnitt bei ca. 73% stehen. Die Anwesenheit von Kalihydrat ist durchaus erforderlich, weil es wahrscheinlich die Ausfällung des Wasserstoffhyperoxyds beschleunigt.

Aus diesen Verss. des Vfs. ist erwiesen, dafs der Prozefs der langsamen Verbrennung nach obigem Schema erfolgt. Übereinstimmend hiermit ist die vom Vf. ausgeführte Synthese des Wasserstoffhyperoxyds, indem der an der Kathode des galvanischen Stromes auftretende *Wasserstoff* sich mit zugeführtem *Sauerstoff* (Luft) zunächst quantitativ zu Wasserstoffhyperoxyd verbindet, das dann weiter durch Wasserstoff zu W. reduziert wird.

$$H_2O + O_2 = H_2O_2$$
$$H_2O_2 + H_2 = 2H_2O.$$

Nach Dixon (**82**. 748) und Baker (**85**. 521) wirken Phosphor, Kohlenoxyd und Kohle selbst in Glühhitze auf Sauerstoff nur bei Anwesenheit von W., wobei wahrscheinlich auch zunächst unter Wasserstoffhyperoxydbildung W. zerlegt wird. Die Anwesenheit von H_2O_2 in der Kohlenoxydflamme wurde vom Vf. nachgewiesen.

Die Notwendigkeit der Ggw. von W. bei der Verbrennung molekularen Wasserstoffes (Wasserstoffgases) ist noch nicht sicher, die Verbrennung erfolgt aber jedenfalls unter Zwischenbildung von Wasserstoffhyperoxyd:

$$H_2 + O_2 = H_2O_2.$$
$$H_2 + H_2O_2 = 2H_2O,$$

was durch die Anwesenheit von H_2O_2 in der Wasserstoffflamme nachgewiesen wurde.

Ohne Mitwirkung von Wasser bilden Kalium und Natrium mit Sauerstoff die Hyperoxyde K_2O_4, resp. Na_2O_2; ferner nehmen die metallorganischen Verbb. wahrscheinlich ohne Mithilfe des Lichtes und vielleicht auch des Wassers Sauerstoff (unter Entzündung) auf, jedoch bildet sich meistens zunächst H_2O_2 oder ein ähnlich konstituiertes organisches Hyperoxyd (**90**. I. 583).

Nach Emich verbindet sich Stickoxyd mit Sauerstoff auch bei Ausschluſs von W. unter direkter Spaltung des Sauerstoffmoleküls, jedoch kann auch die Ggw. von Phosphorsäure (es wurde mit P_2O_5 behandelt) eine ähnliche Wirkung wie W. hervorgebracht haben. Jedenfalls findet eine direkte Spaltung des Sauerstoffmoleküls, wenn überhaupt, nur in äuſserst seltenen Fällen statt.

Wasserstoffhyperoxyd oder ähnliche Körper entstehen nur bei Oxydation mittels gasförmigen Sauerstoffes oder Ozons, nicht aber anderer Oxydationsmittel, was sich deutlich am Verhalten des Palladiumwasserstoffes zeigt. Dieser giebt bei Ggw. von Luft u. W. zunächst H_2O_2 u. dann erst W., mit Permanganatlsg. dagegen direkt W.

$$\begin{cases} Pd_4H_2 + O_2 = Pd_4 + H_2O_2 \\ H_2O_2 + Pd_4H_2 = Pd_4 + 2H_2O, \end{cases}$$

aber
$$Pd_4H_2 + O = Pd_4 + H_2O.$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1471—75. 26/6. [Mai.] Berlin.) Wachter.

Moritz Traube, *Über die Konstitution des Wasserstoffhyperoxyds und Ozons.* Aus dem Resultate der Verss., daſs sich Wasserstoffhyperoxd synthetisch nur durch Einw. von Sauerstoffgas (molekularem Sauerstoff) auf Wasserstoff erhalten läſst, schlieſst Vf., daſs Wasserstoffhyperoxyd die Verb. eines Sauerstoffmoleküls mit zwei Wasserstoffatomen ist (2H.O=O, resp. H—O=O—H). Es werden hierdurch seine reduzierenden und oxydierenden Eigenschaften, ferner seine katalytische Zerlegung erklärt und die Unzulässigkeit erwiesen, ihn als Hyperoxyd mit einfacher Bindung der beiden Sauerstoffatome aufzufassen.

Oxydierende Wirkungen übt H_2O_2 nur gegenüber kräftig reduzierenden Körpern aus, indem es in zwei Hydroxylgruppen gespalten wird:

$$Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2,$$
$$SO_2 + H_2(O_2) = SO_2(OH)_2.$$

Die Hydroxylgruppen können bei der auffallenden Indifferenz des H_2O_2 im Vergleich zu anderen Oxydationsmitteln nicht schon in dem Mol. H_2O_2 präexistieren. So wirkt nach Schönbein H_2O_2 auf phosphorige Säure oder Phosphor nicht sofort ein, indem z. B. eine Lsg. von H_2O_2 über P nach zwei Monaten den Titer nicht veränderte (Weltzien). Wasserstoffhyperoxyd läſst sich mit Ä. unverändert destillieren (Schönbein) u. wird auch in A. nicht verändert (Lustig). Aus Jodkalium scheidet es nur äuſserst langsam Jod aus, und oxalsaures Kalium wird nach Vf. selbst beim Kochen mit H_2O_2 nicht oxydiert.

Die Moleküle von H_2O_2 zersetzen sich beim Kochen gegenseitig, indem die zwei schwach gebundenen H-Atome des einen Moleküls ein zweites in Hydroxyle

spalten, wobei unter Wasserbildung molekularer, d. i. passiver Sauerstoff frei wird:

$$\begin{matrix}H&H\\O&O\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2 = 2H_2O + O_2.$$

Deshalb werden Körper, welche H_2O_2 nicht in Hydroxyle zu spalten vermögen, durch sd. H_2O_2 nicht oxydiert. Wasserstoffhyperoxyd kann überhaupt nicht aus Hydroxylen bestehen, da sie sich gegenseitig unter Sauerstoffausscheidung zersetzen.

Für Ozon, bei welchem im Vergleich zu H_2O_2 die beiden Wasserstoffatome des letzteren durch O ersetzt sind, ergiebt sich die entsprechende Formel $\begin{matrix}O{=}O\\ \diagdown\diagup\\ O\end{matrix}$, wobei man annehmen kann, dafs das Sauerstoffatom zweiwertig ist, das geschlossene Sauerstoffmolekül aber noch zwei schwache Valenzen besitzt, durch die es noch zwei Atome H oder 1 Atom O zu binden vermag; es läfst sich aber auch annehmen, dafs das Sauerstoffatom im Molekül drei Valenzen besitzt, von welchen die dritte weit schwächere das Molekül mit anderen Elementen zu verbinden vermag. Bei der angenommenen Ozonformel müssen die zwei untereinander doppelt gebundenen Sauerstoffatome in anderer Weise reagieren, als das dritte, was mit den Thatsachen übereinstimmt. Es gelangt bei dem Ozon meist nur ein Sauerstoffatom zur Wirkung, und die beiden anderen werden als Gas frei, z. B. bei der Einw. auf unedle Metalle, auf SO_2, auf H_2O_2.

$$O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2.$$

Gegen wasserstoffhaltige organische Körper (Terpentinöl etc.) tritt wohl das ganze Molekül des Ozons in Aktion, die beiden übrigen Sauerstoffatome treten aber nicht oxydierend auf, sondern bilden Wasserstoffhyperoxyd oder ähnliche Verbb.

Dem Verhalten des Kaliumtetroxyds K_2O_4 nach, dessen freiwerdender Sauerstoff passiv ist, sind in demselben nicht vier einfach gebundene O-Atome, sondern zwei Sauerstoffmoleküle vorhanden: K—O=O—O=O—K.

Die Verbindungsfähigkeit des Sauerstoffes als Molekül zeigt sich an der Bildung des Oxyhämoglobins, welches kein Oxydationsprod. ist, da es schon bei Luftdruckverminderung den aufgenommenen Sauerstoff wieder abgiebt.

Entsprechend dem H_2O_2 müssen auch die Hyperoxyde der Alkalien, alkalischen Erdmetalle, des Zinks, Kupfers etc., welche den gleichen chemischen Charakter besitzen, zwei zum Molekül verknüpfte und nicht einfach gebundene Sauerstoffatome besitzen. Diese Körper sind also nicht hochoxydierte Körper, und schlägt Vf. für dieselben den Namen „Holoxyde" vor; Wasserstoffholoxyd ist dann die Verb. von 1 Molekül Sauerstoff mit 2 At. Wasserstoff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1476—81. 26/6. [Mai.] Berlin.) WACHTER.

A. Joannis, *Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natrium- und Kaliumammonium.* Leitet man in eine auf —50° abgekühlte Lsg. von Kaliumammonium in flüss. Ammoniak trockenes CO, so wird die braunrote Lsg. blau u. dann rötlich weifs, und man erhält nach Verdampfung des Ammoniaks einen rötlichweifsen Rückstand KCO. Die Substanz unterscheidet sich wesentlich von den verschiedenen schwarzen oder roten Substanzen, die andere Forscher durch Einw. von CO auf geschmolzenes K dargestellt oder bei der Darst. von Kalium beiläufig mit isoliert haben. Überläfst man die neue Verb. in einem zugeschmolzenen Rohre sich selbst, so wird sie allerdings auch dunkler, ohne indes schwarz zu werden, die Eigenschaften sind aber verschieden. Während die schwarzen Verbb. der Autoren bei 100° dargestellt sind, explodiert die Verb. des Vfs. bei dieser Temperatur. Auch wenn man eine Spur Luft oder einen Tropfen W. in die Röhre treten läfst, erfolgt Explosion. Durch Berührung mit Wasserdampf zerfliefst die Verb. ruhig ohne Gasentwicklung, färbt sich braun und l.

sich dann gelb in Wasser. Vf. nennt die Verb. *Kaliumcarbonyl.* — Mit Natriumammonium und CO erhält man unter denselben Umständen das *Natriumcarbonyl*, NaCO, die Verb. ist weifs, explodiert mit W. und Luft und durch Erwärmung auf 90°, wobei wahrscheinlich die Zers. nach der Gleichung:

$$8NaCO = 2Na_2CO_3 + 2Na_2O + 7C$$

vor sich geht. (C. r. **116**. 1518—21. [26/6.*].) SACHSSE.

Anton Reischle, *Über einige neue Alkaliborate.* 1. *Lithiumborate.* Durch Einw. von wss. H_3BO_3 auf Li_2CO_3 hatten GMELIN, ARFVERDSON und FILSINGER teils Krystalle, teils einen durchsichtigen Gummi erhalten, welchem GMELIN u. ARFVERDSON die Zus. $Li_2O.2B_2O_3$, FILSINGER dagegen die Formel $Li_2O.4B_2O_3.24H_2O$ zuschreiben. Unter gleichen Umständen erhielt Vf. stets Li_2CO_3-haltige Borate, reine Li-Borate nur durch Einw. von wss. H_3BO_3 auf reinstes Li_2O, das durch starkes Schm. von $LiNO_3$ im H-Strome dargestellt worden war. Hexagonale Krystalle, dünne Tafeln nach der Basis 0P, aufserdem das Prisma ∞P und klein und schlecht ausgebildet die Flächen der Pyramide erster Ordnung P. Zus.: $Li_2O.B_2O_3.16H_2O$. Verliert bis 110° nur $14H_2O$, weshalb Vf. das *krystallisierte Lithiumborat* als o-Borat der Formel $LiH_2BO_3 + 7H_2O$ oder $Li_2H_4(BO_3)_2 + 14H_2O$ auffafst. — *Wasserfreies Lithiumborat* (m-Borat), $Li_2O.B_2O_3$ oder $LiBO_2$, erhielt Vf. als weifsen, kryst., in A. swl. Nd. durch Einwirkung von alkoh. H_3BO_3-Lsg. auf Li-Alkoholat. — 2. *Rubidiumborate.* REISIG stellte durch Auflösen von Rb_2CO_3 in wss. H_3BO_3-Lsg. ein kryst. Borat, $Rb_2O.2B_2O_3.6H_2O$, dar, das Vf. durch Eindampfen von Rubidiumlauge mit überschüssiger, wss. H_3BO_3 gewann. — *Wasserfreies Rubidiumborat (Tetraborat)*, $Rb_2B_4O_7$, wurde analog dem $LiBO_2$ durch Einw. von alkoh. H_3BO_3-Lsg. auf alkoh. RbOH-Lsg. erhalten als feiner kryst. Nd. — 3. *Cäsiumborate.* Dieselben sind weit löslicher als die vorhergehenden Borate, sind auch nicht so swl. in A. Nur durch Einw. von alkoh. H_3BO_3-Lsg. auf alkoh. Cs_2O-Lsg. wurde ein einheitliches *Cäsiumborat (Triborat)*, $Cs_2O.3B_2O_3$, als freier kryst. Nd. erhalten. — *Wasserfreies Natriumtetraborat*, $Na_2B_4O_7$, wird als voluminöser Nd. gewonnen, wenn man Na-Alkoholat mit überschüssiger, alkoh. H_3BO_3-Lsg. versetzt. — Das $LiBO_2$ reiht sich in die vierte Gruppe der Borate von LE CHATELLIER ein; hierin schliefst es sich dem Ca-Borat von DITTE und LE CHATELLIER an. Li verhält sich also gegen B_2O_3 ähnlich wie gegen CO_2, P_2O_5 als ein Verwandter des Ca. Auch das Li-o-Borat reiht sich an das o-Borat $CaH_4(BO_3)_2$ an. Die Konstitution des wasserhaltigen Rb-Borats, $Rb_2O.2B_2O_3.6H_2O$, hat Vf. nicht ermittelt, das wasserfreie Rb-Borat, $Rb_2B_4O_7$, entspricht vollständig dem wasserfreien Borax. (Inaug.-Diss. München. 1892; Z. anorg. Ch. **4**. 166—77. München. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss.) HEFELMANN.

Eug. Demarçay, *Über die Einheitlichkeit des Samariums.* Vf. prüfte das Absorptionsspektrum von vier fraktionierten Fällungen des Samariums durch Ammoniak u. Oxalsäure u. fand aufser geringen Beimengungen von *Neodym* und *Erbiumerden* nicht den geringsten Unterschied in den Spektren der verschiedenen Fraktionen. Vf. untersuchte daher aufs neue diejenigen Produkte, deren Spektren ihn u. andere früher veranlafst hatten, anzunehmen, dafs das Samarium aus zwei verschiedenen Körpern bestehe, und fand neuerdings, dafs kein Grund vorliege, an der Einheit des Samariums zu zweifeln. (C. r. **117**. 154—57. [17/7.*].) FROMM.

Gerhard Krüss und **Anton Loose**, *Annähernde Bestimmung des Äquivalentes seltener Erden durch Titration.* Als der beste Weg bewährt sich eine Fällungsmethode mit $^1/_{10}$Normal-Oxalsäure, da die Ytter- und Ceriterden neutrale, in W. und in verd. Säuren swl. Oxalate liefern sollen. Bei Ausführung des Verfs. nach Analogie der GAY-LUSSAC'schen Ag-Bestimmung wurden übereinstimmende Resultate nicht erlangt, annähernde Übereinstimmung mit der Gewichtsanalyse ergab sich da-

gegen, als Vff. nach Analogie der titrimetrischen Ca-Bestimmung di
saure Lsg. der Erden mit überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure ausfällt
abfiltrierten und im Filtrat die überschüssige Oxalsäure mit $KMnO_4$
Bei Vergleichung der titrimetrischen und gravimetrischen (nach der
Resultate der Äquivalentbestimmungen ergab sich nur für das reinste
eine annähernde Übereinstimmung, 94,2 und 92, während die übrige
um 30 Einheiten von einander abwichen. Sämtliche durch Titration e
sind zu hoch, falls man die Oxalate als völlig neutrale Salze ansieht
Übereinstimmung ergiebt sich unter der Annahme, dafs 17 Äquivalen
Erdmetalls 16 Äquivalente Oxalsäure binden. Warum man bisher di
völlig neutrale Verbb. erachtete, erklärt sich einmal aus dem Verhält
nähernd gleich 1 : 1, das andere Mal aus der Schwierigkeit exakte
wasserhaltigen Oxalate, bei denen man bisher keine Verbrennunge
Zur Titration versetze man die nicht zu stark saure Erdlsg. mit mög
Überschufs von $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure. Die Titration verwende man
zur Orientierung über die Reinheit einer seltenen Erde. (Z. anorg.
München. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss.)

L. Troost, *Darstellung von Zirkon- und Thorerde.* Vf. hat ge
Zirkon in der Temperatur des elektrischen Bogens (30—35 Ampère
seine Kieselsäure durch Verflüchtigung verliert. Zur Ausführung de
man gepulverten Zirkon mit überschüssigem Kohlenstoff und formt
Zusammendrücken kleine Cylinder, die man in einer Kohlenkapelle d
Strome aussetzt, wobei die Luft in dem Apparate durch CO_2 erset
diesen Umständen verflüchtigt sich die SiO_2 sehr rasch, ihren Dämpf
aber ein dicker, schwarzer Rauch bei, zum Zeichen, dafs nicht nur Ve
der SiO_2, sondern zum Teil auch Reduktion derselben erfolgt. De
Zirkon enthielt ungefähr 33% SiO_2, das Produkt nur 1—$1^1/_2$%, so
der Zirkonerde aus Zirkon dadurch sehr vereinfacht ist. Erhitzt ma
misches von Zirkon und Kohlenstoff den Zirkon allein im elektris
schm. derselbe, aber die Verflüchtigung der SiO_2 ist langsam. Ähn
erhielt Vf. auch mit dem *Thorit* und *Orangit* (Silikate der Thorerd
1428—29. [19/6.*].)

Jules Garnier, *Einwirkung der Elektrizität auf die Kohlung de
Cementation.* Vf. stellte folgenden Vers. an. Er legte dicht an ein
isoliert in einer widerstandsfähigen Röhre einen Kohlestift und eine
1‰ Kohlenstoff. Das Ganze lag horizontal in einem Ofen und wur
Elektrizität lieferte eine Grammemaschine, wobei das Metall den ne
Kohle den positiven Pol bildete. Die Stromstärke war 7 Volt und 5
Zeitdauer war 3 Stunden. Nachher wurde die Eisenbarre rasch hera
in W. getaucht. Es zeigte sich, dafs die Cementation ungefähr 10
drungen war, und dafs die Oberfläche der Barre gehärtet war. I
Temperatur war etwa 900—1000°. Bei einem zweiten Vers. wurden z
neben einander gelegt und der Zwischenraum, ungefähr 0,01 m, mit K
die Stromstärke war 55 Ampère und 2,5 Volt. Die als Anode diene
nicht verändert, die Barre, die als Kathode diente, war dagegen tief c
Vers. zeigt also, dafs unter dem Einflusse einer schwachen elektromo
der Kohlenstoff von dem positiven nach dem negativen Pol transport
ungefähr 1000° und unter dem Einflusse eines sehr schwachen S
also die Stählung des Eisens sehr rasch. (C. r. **116**. 1449—51. [19/6.

Poulenc, *Fluoride des Kupfers. Cuprofluorid*, Cu_2F_2, wird erh
durch Einw. von gasförmigem Fluorwasserstoff auf Cuprochlorid ode

ciation von Cuprifluorid. Das Fluorid bildet geschmolzen eine rubinrote Masse mit krystallinischem Bruch. Beim Verflüchtigen erhält man ein leichtes, dunkelrotes Pulver. Der Luft ausgesetzt, wird es blau u. verwandelt sich in Cuprofluorid, noch schneller erfolgt diese Umwandlung in Berührung mit W. Siedende HCl löst das Cuprofluorid, die Lsg. wird aber durch Zusatz von viel W. nicht gefällt, wodurch sich das Fluorid von dem Cuprochlorid unterscheidet. — *Cuprifluorid*, CuF_2. Das amorphe Fluorid wird durch Einw. von Fluorammonium auf wasserhaltiges Fluorid erhalten, wobei man das überschüssige Fluorammonium durch Erhitzen auf 260° im CO_2-Strome wegtreibt. Das amorphe Fluorid bildet ein weifses Pulver u. verwandelt sich durch Erhitzen im HF-Strome bei 500° in eine durchscheinende, krystallinische M. Dasselbe Fluorid erhält man auch, wenn man Kupferoxyd oder das wasserhaltige Fluorid mit HF bei 400° behandelt. Das Cuprofluorid färbt sich an der Luft grünlich blau durch Aufnahme von W., Salzsäure, Salpetersäure u. Fluorwasserstoffsäure l. es leicht auf. Beim Erhitzen an der Luft auf 300° verwandelt es sich vollständig in Oxyd. (C. r. **116**. 1446—49. [19/6.*].) SACHSSE.

E. Péchard, *Verbindungen der Molybdate mit schwefliger Säure.* Saure Lsgg. von Molybdaten werden bekanntlich leicht reduziert, enthält aber die Lsg. keine Säure, so erhält man Verbb. Leitet man in eine warme Lsg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats von mittlerer Konzentration SO_2 ein, so wird dieselbe rasch absorbiert. Die anfangs farblose Lsg. wird schwach gelb und blau und stark sauer. Man beendigt das Einleiten, wenn die Fl. stark nach SO_2 riecht, worauf sich aus der blauen Fl. kleine farblose Krystalle von der Zus. $10MoO_3.3SO_2.4(NH_4)_2O.6H_2O$ abscheiden. Das Salz verliert beim Erhitzen auf 440° SO_2, NH_3 u. H_2O u. hinterläfst Molybdänsäure. Vf. nennt dasselbe *Ammoniummolybdosulfit*. Das Salz ist in W. wl. und fängt beim Erwärmen der Lsg. bereits an, sich zu zers., das feste Salz zers. sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur u. riecht also nach einiger Zeit nach SO_2. In ähnlicher Weise hat Vf. auch das *K-Molybdosulfit*, $10MoO_3.3SO_2.4K_2O.10H_2O$, u. das *Na-Molybdosulfit* dargestellt, das zwei Hydrate, $10MoO_3.3SO_2.4Na_2O.12H_2O$ und $10MoO_3.3SO_2.4Na_2O.16H_2O$, bilden kann. Ein Doppelsalz, $10MoO_3.3SO_2.4(NH_4KO).9H_2O$, entsteht, wenn man Bromkalium zu einer mit SO_2 gesättigten Lsg. von Ammoniummolybdat setzt. Es scheiden sich beim Erkalten lange, gelbe Nadeln des Doppelsalzes ab. (C. r. **116**. 1441—44. [19/6.*].) SACHSSE.

E. Péchard, *Verbindungen der Oxalsäure mit Titansäure und Zinnsäure.* Oxalsäure und Weinsäure l. Titansäure leicht auf, und in der Lsg. sind dann Verbb. der Titansäure mit den organischen Säuren enthalten. 1. Verb. mit Kaliumdioxalat. Die aus einer Lsg. von Titanchlorid mit Soda gefällte Titansäure l. sich leicht in einer h. Lsg. des Dioxalats. Beim Abkühlen erhält man farblose Krystalle des triklinen Systems, die aus einem *Kaliumoxalotitanat* bestehen: $2(C_2O_4HK)TiO_2.H_2O$. Aus der Lsg. dieses Salzes fällt Ammoniak die Titansäure nur teilweise, weil die Ggw. der organischen Säure die vollständige Fällung verhindert. Durch Fällung des *K-Oxalotitanats* mit der äquivalenten Menge $BaCl_2$ erhält man das Ba-Oxalotitanat, $(2C_2O_4H_2)BaO.TiO_2$, als weifsen, krystallinischen Nd. Durch Zers. dieses Salzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure erhält man endlich die *Oxalotitansäure*, $(C_2H_4O_2)_2TiO_2.2H_2O$, in Form langer Nadeln, die sich in W. und A. leicht lösen.

2. *Oxalozinnsäure.* Gelatinöse Zinnsäure ist in K-Dioxalat ll., beim Abdampfen erhält man weifse, klinorhombische Krystalle, $(2C_2O_4HK)SnO_2.5H_2O$. Dieses Salz läfst sich in das Ba-Salz umwandeln, aus dem man dann die Oxalozinnsäure in perlmutterglänzenden Krystallen erhält. (C. r. **116**. 1513—16. [26/6.*].) SACHSSE.

B. Kosmann, *Über die Entmischung (Läuterung) der Legierungen und den Zerfall der Metalle.* II. (Forts. zu S. 256). Wird ein Schmelzflufs zu schnell abge-

kühlt, so hat die gesamte in demselben vorhandene Wärmemenge nicht Zeit, nach aufsen zu treten, sondern bleibt im Innern der erstarrten M. in Form von Verbindungswärme bestehen. Diese bewirkt, dafs manche der schnell abgekühlten Metalle im Laufe der Zeit ihre metallische Form verlieren und in ein krystallinisches Pulver übergehen. So bildet Zinkdampf bei rascher Abkühlung ein pyrophorisches Pulver, welches eine höhere Verbindungswärme besitzen soll als metallisches Zink. Auch das Zerfallen von rasch abgekühltem Zinn unter Bildung der grauen Modifikation (vgl. HJELT **92**. II. 508) sucht der Vf. in ähnlicher Weise zu erklären. Durch Anwärmung und langsame Wärmeentziehung kann man das Zinn in solchen Zustand versetzen, dafs es die metallische Form beibehält. Auch auf die Prozesse der Entsilberung von Blei sucht der Vf. seine Anschauungen auszudehnen. (Stahl u. Eisen **13**. 600—3. Juli. Charlottenburg-Berlin.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

L. Tissier, *Der vierte primäre Amylalkohol.* Zur Darst. des vierten primären Amylalkohols des Trimethyläthylalkohols, $(CH_3)_3C.CH_2OH$, hat Vf. früher (**91**. I. 396; II. 195) die Einw. von salpetriger Säure auf Trimethyläthylamin versucht, indem er NH_2 durch OH zu ersetzen versuchte:

$$(CH_3)_3C.CH_2NH_2 + NO_2H = (CH_3)_3C.CH_2OH + N_2 + H_2O.$$

Hierbei entsteht indes durch eine Umlagerung, wie auch FREUND und LENZE (**91**. II. 526) gefunden haben, der tertiäre Amylalkohol $(CH_3)_2(C_2H_5)COH$.

Um den *Trimethyläthylalkohol* darzustellen, benutzte Vf. zunächst die Reduktion des Trimethylacetylchlorids durch Na-Amalgam nach dem allgemeinen Verf. von SAYTZEFF. Das Prod. läfst sich durch Dest. in mehrere Teile scheiden, die zwischen 65—80°, 105—120°, 150—180° und über 180° sd. Der zwischen 65—80° übergehende Teil besteht hauptsächlich aus Trimethyläthylaldehyd, $(CH_3)_3C.COH$, der zwischen 150—180° destillierende Teil ist hauptsächlich der Trimethylessigsäureester des Trimethyläthylalkohols, u. über 180° erhält man eine sehr geringe Menge eines Glykols $C_{10}H_{22}O_2$. Der wichtigste Teil geht zwischen 105—120° über. Durch erneute Fraktionierung erhält man eine krystallinische M., die bei 52—53° schm. und bei 113 bis 114° sd. Es ist dies der Trimethyläthylalkohol, der im übrigen alle Eigenschaften der Alkohole zeigt und bei der Oxydation Trimethylessigsäure giebt. Ein anderes Verf. zur Darstellung des Trimethylalkohols ist die Verseifung des Chlorderivates des Tetramethylmethans, $(CH_3)_3C.CH_2Cl$. Dasselbe wird durch Silberacetat in ein Acetat verwandelt, das dann mit Kali verseift wird. Der Trimethyläthylalkohol hat eine starke Dampfspannung und läfst sich leicht ätherifizieren.

Der *Trimethyläthylaldehyd* oder *Dimethyl-(2)(2')-propanal* findet sich in den obenerwähnten, bei 65—80° sd. Fraktionen. Zus. $(CH_3)_3C.COH$. Derselbe läfst sich auch darstellen durch Zers. eines Gemisches von Ba-Formiat und Trimethylacetat. Er bildet eine farblose Fl. von starkem Geruch, sehr flüchtig, ll. in W., K. 74°, F. +3°, D_{17}. 0,7927. Durch Hydrogenation mittels metallischem Na verwandelt man den Trimethyläthylaldehyd in Amylalkohol, durch Oxydation erhält man Trimethylessigsäure.

Die letzte der oben erwähnten Fraktionen (über 180°) des Reduktionsprod. des Trimethylacetylchlorids enthält einen Glykol, *Tetramethyl-(2)(2')(5)(5')-hexandiol(3)(4)*, $(CH_3)_3C.CHOH.CHOH.C.(CH_3)_3$. Derselbe bildet tafelförmige Krystalle, $C_{10}H_{22}O_2$, die bei 83—84° schm., bei 185—187° sd., und den besonderen Geruch des Pinakons aus Aceton besitzen.

Trimethyläthylchlorid oder *Dimethyl-(2)(2')-propanchlorid*, $(CH_3)_2C.CH_2Cl$, wird dargestellt durch Chlorierung des Tetramethylmethans und durch Sättigung des abgekühlten Alkohols mit HCl und folgendes Erwärmen der Fl. auf 50° im zugeschmolzenen Rohre. Man kann das Chlorid endlich auch erhalten, indem man den A. auf stark abgekühltes Phosphorchlorid tropfen läßt. Die Ausbeute ist aber sehr schlecht. Bei der Dest. zers. sich das Chlorid teilweise in HCl u. Trimethyläthylen, $(CH_3)_2.C.CH.CH_3$, das sich in der Kälte wieder mit den Hydrosäuren verbindet. Löst man das Chlorid in überschüssigem Bzl., u. erwärmt man dann mit etwas Chloraluminium, so erhält man ein bei 185—190° sd. *Amylbenzol*, $C_{11}H_{16}$. Es findet also Umwandlung in Trimethyläthylen statt, das dann sich mit dem Bzl. verbindet. — *Trimethyläthylbromid*, $(CH_3)_2.C.CH_2Br$, erhält man in entsprechender Weise, wie das Chlorid. Farblose Fl. von angenehmem Geruch, D_0. 1,2253, mit den Reaktionen der primären Bromide. Versucht man das Bromid zu destillieren, so zers. es sich, und man erhält das Bromid $(CH_3)_2{=}CBr{-}CH_2.CH_3$, wobei sich gleichzeitig HBr entwickelt. Läßt man das Trimethyläthylbromid auf alkoh. Kali einwirken, so erhält man eine Fl., die sich mit 2 Atomen Br zu dem Bromid $C_5H_{10}Br_2$ verbinden kann. Die Fl. besteht also aus Trimethyläthylen, $(CH_3)_2{=}C{=}CH{-}CH_3$. — *Trimethyläthyljodid*, in derselben Weise, wie das Bromid und Chlorid dargestellt, zersetzt sich bei der Destillation.

Ester des Trimethyläthylalkohols. Acetat, $(CH_3)_2.C.CH_2.CO_2.CH_3$. Die Verb. entsteht durch Erhitzen des A. mit krystallisierter Essigsäure oder durch Einw. von Acetylchlorid auf den A., farblose Fl. von angenehm birnenähnlichen Geruch, K. 126°, D_0. 0,86453. Durch Verseifung erhält man den ursprünglichen A. zurück. — *Propionat*, farblose Fl. von Ananasgeruch, K. 147—148°, D_0. 0,87327. — *Butyrat*, farblose Fl., die äpfelartig riecht, K. 165—166°, D_0. 0,87193. — *Isobutyrat*, durch Einw. von Isobutylchlorid auf den Trimethyläthylalkohol erhalten, farblose, nach Äpfeln riechende Fl., K. 158—159°, D_0. 0,86957. — *Trimethylacetat*, $(CH_3)_3.C.CH_2.CO_2.C(CH_3)_3$, findet sich, wie eingangs erwähnt, in dem zwischen 150—180° sd. Teile des Reaktionsprod. von Na-Amalgam auf Trimethylacetylchlorid. Farblose Fl. von weniger angenehmem Geruch, K. 162—164°, D_0. 0,86078, D_{18}. 0,8359. — Benzoat, farblose Fl., K. 139 bis 141°. — *Monosulfat*, $(CH_3)_2.C.CH_2.O.SO_2.OH$, entsteht, wenn man nach und nach gewöhnliche Schwefelsäure dem Trimethyläthylalkohol zusetzt. Verfasser hat die Verbindung selbst nicht isoliert, sondern sich mit der Darstellung des Ba-Salzes begnügt.

Trimethyläthylamin, $(CH_3)_2C.CH_2NH_2$. Dasselbe wurde erhalten durch Reduktion des Trimethylacetylnitrils nach der Gleichung:

$$(CH_3)_3.C.CN + H_4 = (CH_3)_3.C.CH_2.NH_2,$$

Fl., die zwischen 81—82° sd. Das Chlorhydrat schm. unter Zers. bei 85°. Das Chloroplatinat bildet goldgelbe Blättchen, die selbst in sd. A. wl. sind. Vf. hat hat ferner das Chloraurat und das Chloromerkurat dargestellt.

Zur Darst. der Trimethylessigsäure, den Ausgangspunkt der ganzen Unters., mußte Vf. beträchtliche Mengen von Pinakon anwenden. Vf. hat zum Schlusse seiner Unters. die Öle untersucht, die man bei der Darst. des Pinakons erhält, und hat gezeigt, daß sie hauptsächlich aus Mesityloxyd bestehen. (Ann. Chim. Phys. [6.] **29**. 321—89. Juli.) SACHSSE.

C. A. Bischoff und **P. Walden**, *Die Anwendung der dynamischen Hypothese auf Ketonsäurederivate.* Die von C. A. BISCHOFF entwickelte „dynamische Hypothese" (**90**. I. 750) berührte auch die γ-Ketonsäuren. In Übereinstimmung mit den dortigen Ausführungen, daß die Bildung von Laktonen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ HC{:}\dot{C}.OH \\ X.\dot{C}.COOH \\ \dot{Y} \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_2 \\ HC:\dot{C} \\ X.\dot{C}.CO \\ \dot{Y} \end{matrix} > O$$

zeitlich und quantitativ durch die Natur der Substituenten X u. Y beeinflußt wird, stehen die von REEBE bei folgenden vier Säuren durchgeführten Anhydrisierungsverss.: I. Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$, II. α-Methyllävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).COOH$, III. α-Dimethyllävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.COOH$, IV. α-Äthyllävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).COOH$. Die Versuche wurden in vollkommen gleicher Weise durchgeführt, und gehen nach denselben bei 275° in Lakton über von Säuren:

Nach Minuten.	I.	II.	III.	IV.
15	7,63 %	20,48 %	27,86 %	37,24 %
30	13,09 „	29,85 „	31,96 „	44,26 „
45	21,54 „	33,99 „	35,62 „	47,95 „
60	26,57 „	48,88 „	— „	58,63 „

Demnach besitzt die Lävulinsäure (I) in der That die geringste, die Äthyllävulinsäure (IV) die größte Neigung zur Laktonbildung, während Mono- (II) u. Dimethyllävulinsäure (III) sich nahe stehen, und von diesen die letztere noch mehr zur Laktonbildung disponiert ist als die erstere.

Ähnliche Bestätigungen dieser Forderungen der dynamischen Hypothese lieferten die HJELT'schen Unterss. bei den gesättigten Laktonen und Laktonsäuren.

Auf Grund der dynamischen Hypothese finden auch gewisse abnorme Prozesse eine befriedigende Erklärung, für welche die Strukturchemie eine solche nicht giebt. Hierher gehört einmal der Platzwechsel bei Verkettungen und ferner die Fälle, wo unter Umständen die ganze Natur der betreffenden Reaktionen eine andere wird.

Ein Vergleich des Acetessigesters mit dem Malonsäureester einerseits und dem Cyanpropionsäureester andererseits konnte zu Aufschlüssen über die dynamische Wirkung der Gruppen: $COCH_3$, CN, $COOC_2H_5$ führen. Die „Kollision" mußte im Acetessigester noch größer als im Malonsäureester sein, denn die Gruppe $O{:}C.O.C_2H_5$ konnte bei Kollisionen mit Hilfe des leichter ablenkbaren Sauerstoffatoms der Äthoxylgruppe noch eher für die Schwingungsbahnen der neu aufzunehmenden Molekularbestandteile „Platz" schaffen, als die Gruppe $O{:}C.CH_3$, in welcher das Methyl direkt mit dem Kohlenstoff des CO-Radikales verbunden ist.

Natriummalonsäureester liefert mit α-Bromisobuttersäureester quantitativ überwiegend Verkettung der α'-Stelle, in geringerem Maße jene der β-Stelle:

α. $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ H.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ CH_3.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_3 \end{matrix}$ β. $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ H.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2.CH.COOC_2H_5. \\ \dot{C}H_3 \end{matrix}$

Natriumacetessigester sollte das umgekehrte Verhältnis zeigen, und in der That giebt derselbe mit α-Bromisobuttersäureester keinen α-Dimethylacetsuccinsäureester (TATE 1880), sondern die Rk. verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} \quad CO.CH_3 \\ H.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ \quad \dot{N}a \\ \quad Br \\ + \; CH_3.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ \quad \dot{C}H_3 \end{array} = NaBr + \begin{array}{l} CO.CH_3 \\ H.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2.CH.COOC_2H_5. \\ \quad \dot{C}H_3 \end{array}$$

Auch bei 180° im Autoklaven (Druck 3—4 Atm.) bildete sich kein α-Dimethylacetsuccinsäureester, und wurde deshalb die zu obigen Anhydrisierungsverss. nötige α-Dimethyllävulinsäure nach PINNER aus Aceton dargestellt.

Die Werte des elektrischen Leitungsvermögens für obige Säuren, Lävulinsäure etc., ergaben sich in der Reihenfolge = KK. = 0,002 70 (OSTWALD: 0,002 55); 0,003 03; 0,002 93; 0,001 08. Es fällt demnach der K-Wert der α-Dimethyllävulinsäure (Mesitonsäure) aus der Reihe weiter, als sonst beobachtet, heraus, was jedoch noch nicht einen Zweifel an der von ANSCHÜTZ u. GILLET aufgestellten Konstitution rechtfertigt, da die noch bleibende Formel $CH_3CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ bei der Oxydation Monomethylbernsteinsäure geben müſste.

Hinsichtlich der Veränderung der ganzen Natur der Rkk. fand z. B. Piperazin- und Laktidbildung nur statt, wenn zwei Methyle, zwei Äthyle, niemals aber, wenn vier Methylgruppen dem betreffenden Ring angehören sollten. Gleiches lieſs die dynamische Hypothese für die Acetessigesterreaktionen voraussehen, und in der That lieſs sich mittels der Acetessigestersynthese die Trimethylbernsteinsäure, resp. der Trimethylacetsuccinsäureester nicht erhalten. Es traten als Prodd. der Rk. zwischen Methylacetessigester und α-Bromisobuttersäureester *Tetramethylbernsteinsäure*, $HOCO-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CO_2H$ (F. 200°, **90**. I. 581); *Trimethylglutarsäure*, $HOCO-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CO_2H$ (F. 94°) und wahrscheinlich ein Anhydrid, $C_7H_{10}O_3$ (F. 170—172°, farblose Stäbchen, swl. in W.; l. in Sodalsg.) auf, so daſs die Anlagerung des Isobuttersäureesters an den Rest des Methylacetessigesters auf solche Schwierigkeiten stöſst, daſs vielmehr eine Vereinigung der Isobuttersäurereste unter einander eintritt. Es wirkt hier der Natriumacet-(Methylacet)essigester wie metallisches Silber (**90**. I. 581).

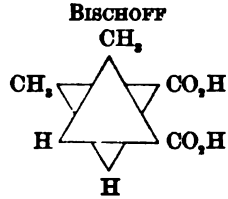
Übereinstimmend mit den von A. v. BAEYER und C. A. BISCHOFF verteidigten Konfigurationen der beiden geometrisch isomeren symmetr. Dimethylbernsteinsäuren

Anti-inaktive-maleïnoïde Säure:

v. BAEYER

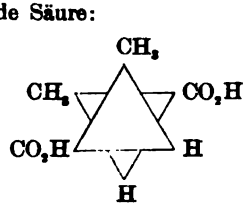
$$\begin{array}{l} H.CH_3.COOH \\ H.CH_3.COOH \end{array}$$

BISCHOFF



Para-aktive-fumaroïde Säure:

$$\begin{array}{l} COOH.CH_3.H \\ \quad H.CH_3.COOH \end{array}$$



zeigten die von Vffn. durchgeführten Verss., daſs die Antisäure mit gröſserer Nähe der Carboxyle sich leichter anhydrisiert, als die Parasäure mit Fernstellung der

Carboxyle. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1452—60. 26/6. [8/6.] Riga. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

Giacomo Bertoni, *Ätherifikation durch doppelte Zersetzung.* Nach der allgemeinen Ansicht sind die Analogien zwischen den Äthern und den Salzen der Mineralchemie nur mehr oberflächlich und beruhen mehr auf einer gewissen Ähnlichkeit der Formeln, als auf dem Verlauf der Rkk. Vf. will dagegen zeigen, daſs die den Salzen eigentümliche Rk., die Entstehung durch doppelte Zers., auch bei den Äthern eintritt, womit ein fundamentaler Unterschied zwischen beiden Körperklassen beseitigt wäre. Es ist eine bekannte Thatsache, daſs bei jeder Rk., wo sich zwei oder mehrere Prodd. bilden, die Anhäufung derselben die Rk. an der Vollendung hindert, und man weiſs, daſs die Rk. erst total wird, wenn es gelingt, die Produkte in dem Maſse, wie sie sich bilden, zu entfernen. Bei der Ätherifikation durch doppelte Zers. zwischen einem Äther u. Alkohol können in dem ganzen Systeme vier Verbb. vorhanden sein, nämlich der angewandte Äther, der Äther, der sich bilden soll, der angewandte Alkohol und der durch Zers. des Ä. entstehende A. Bleiben diese vier Körper in Berührung, so kann auch die Rk. nur begrenzt und partiell sein. Gelingt es aber, den sich bildenden Äther oder den zurückbleibenden A. zu entfernen, so beseitigt man die Ursache für die umgekehrte Rk. Den angedeuteten Bedingungen entspricht am besten die Rk. des Methylalkohols (K. 67°) auf *Glycerintrinitrit* (K. 154°), wobei das nicht flüchtige Glycerin und Methylnitrit (K. —13°) entstehen müssen:

$$CH_2ONO.CH.ONO.CH_2ONO + 3CH_3.OH = CH_2.OH.CH.OH.CH_2OH + 3CH_3.ONO.$$

Der Vers. hat diese Erwartung bestätigt. Läſst man bei gewöhnlicher Temperatur zu reinem Glycerinnitrit nach und nach Methylalkohol treten, so erfolgt eine sehr heftige Rk., und es geht Methylnitrit über, das in einer Kältemischung kondensiert wird. Die Menge desselben erreicht 97% der theoretisch möglichen Ausbeute. Wendet man statt des Methylalkohols Äthylalkohol an, so ist die Rk. ebenfalls rasch, aber die Ausbeute etwas geringer, und noch geringer ist sie mit Isopropyl-, Isobutyl- und Amylalkohol. Je mehr die angewandten Alkohole u. die entstehenden Salpetrigsäureäther sich in ihrem K. dem des angewandten A. und seines Nitrits nähern, um so mehr entfernt man sich von den theoretisch günstigsten Bedingungen.

Um die Analogie der Zus. und der Rkk. der Äther und der Salze in noch einfacherer Weise zu zeigen, verfährt Vf. folgendermaſsen. Er bringt in ein starkwandiges Glas eine bestimmte Menge von Glycerinnitrit und kühlt auf einige Grade unter 0° ab. Dann bringt er vorsichtig die äquivalente Menge des A., der ätherifiziert werden soll, hinzu, verschlieſst das Gefäſs u. kehrt es um. Die Fll. mischen sich, und wenn man dann in k. W. stellt, so bilden sich zwei Schichten, die untere besteht aus regeneriertem Glycerin, die obere aus dem gesuchten Äther. Das einfachste Mittel, beide zu trennen, ist Eingieſsen in k. W. Auf diese Weise kann man in wenigen Minuten als Vorlesungsversuch die Salpetrigsäureäther der Alkohole darstellen. Die Ausbeuten sind etwas geringer, als bei der Destillation, weil die angewandten Substanzen in einander nicht völlig unl. sind, wodurch umgekehrte Rkk. und Verluste entstehen. Die erste Methode ist daher theoretisch richtiger, aber die zweite ist demonstrativer.

Will man nach dieser Methode das *Nitrit des Äthylenglykols* bereiten, so scheint dieselbe zu versagen, denn das Gemisch von Glycerinnitrit und Glykol scheidet sich nicht in Glykolnitrit und in Glycerin. Man erhält eine homogene, opalisierende Fl., aus der man selbst durch überschüssiges W. kein Glykolnitrit abscheiden kann. Man könnte somit annehmen, daſs in diesem Falle keine doppelte Zers. eingetreten wäre, aber das ist nur scheinbar u. erklärt sich aus der Thatsache, daſs das Glykol

nitrit in Glycerin und seinen wss. Lsgg. ll. ist. Man braucht die opalisierende Fl. nur zu erhitzen, ohne zu verdünnen, um daraus Glykolnitrit zu erhalten. Das Erwärmen ist indes für die Rk. selbst unnötig, da sie sich schon in der Kälte vollzogen hat. Zum Beweise braucht man nur der opalisierenden Fl. gewöhnlichen wasserfreien Ä. zuzusetzen, in welchem das Glycerin unl. und das Glykolnitrit ll. ist, und dann beide Schichten zu trennen. Wenn man den Äther verjagt, erhält man das Glykolnitrit.

Die Siedepunkte der Alkohole und ihrer Nitrite sind folgende:

	Amyl	Isobutyl	Isopropyl	Äthyl	Methyl
K. des Alkohols	132	107	84	78	67°
K. des Nitrits	92	67	44	18	—13°

Vf. weist darauf hin, daſs die Differenz in dem K. 40° oder $40 + \frac{40}{2}$ beim Äthylalkohol oder 2×40 beim Methylalkohol beträgt. Hiernach kann man nahezu den K. der Nitrite berechnen, und es lieſs sich voraussehen, daſs das Allylnitrit, Glykolnitrit u. Trimethylcarbinolnitrit, wie sie in den Lehrbüchern beschrieben sind, nicht als wahre Äther betrachtet werden können. Ihr K. ist in gewissen Fällen zu hoch und in anderen, wie bei dem Glykolnitrit von SEMENOW, nicht bestimmt. Die Existenz solcher Verbb. als Salpetrigsäureäther ist demnach zweifelhaft.

Vf. hat nun die wahren Äther nach seiner Methode dargestellt, und zwar: *Allylnitrit*, bewegliche, gelbliche Fl., D_0. 0,9546, K. 43,5—44,5°. (Da der K. des Allylalkohols 96° ist, so setzt Vf. den K. des Nitrits damit in Beziehung durch die Gleichung $96 - \left(40 + \frac{40}{4}\right) = 46°$). *Glykolnitrit*, in den Lehrbüchern als bei 37,5° schm. Verb. beschrieben, ist eine bewegliche, gelbe Fl., deren Dämpfe sehr unangenehm und giftig sind, D_0. 1,2156, K. 96—98°. Da der K. des Glykols 197° ist, so stellt Vf. die Gleichung $197 - \left(2 \times 40 + \frac{40}{2}\right) = 97°$ auf. *Nitrit des tertiären Butylalkohols*, sehr bewegliche, schwach gelbe Fl. von angenehmem Geruch, D_0. 0,8914, K. 62,8—63,2°. Der K. des Trimethylcarbinols ist 83°, und Vf. schreibt daher $83 - \frac{40}{4} = 63°$. (Arch. sc. phys. Genève **15**. 1—23. Pavia. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

R. Thomas-Mamert, *Über das Aminobutendiamid und das Butanondiamid.* CLAUS und VOELLER haben aus *Chlorfumarsäureester* und alkoh. Ammoniak *Aminofumaramid*, F. 122°, erhalten. Bei Anwendung von wss. Ammoniak erhält Vf. einen isomeren oder polymeren Körper, das *Aminobutendiamid*. F. 190—195° u. Zers. $H_2N.CO.C(NH_2) = CH.CO.NH_2$. Bei der trockenen Dest. giebt der neue Körper Ammoniumcarbonat, Ammoniumcyanurat und Ammoniak. Bei Ggw. von Zinkstaub entsteht nur Ammoniumcarbonat. W. von 100° löst den Körper zu einer gelben Fl., aus welcher Schwefelsäure einen braunen Körper fällt. Mit Alkalicarbonaten wird weder Aminomaleïnsäure, noch Aminofumarsäure gebildet, es entweicht vielmehr in der Kälte nur ein Mol. NH_3, wobei ein Salz $C_4H_5O_2N_2K$ entsteht. Analog, wie der Aminocrotonsäureester in Acetessigester, bezw. dessen Kupferverb. durch verd. Schwefelsäure oder Kupfersulfat übergeführt wird, wird auch das *Aminobutendiamid* durch verd. Schwefelsäure, Kupfersulfat und auch Phenylhydrazin in das entsprechende Keton, das *Butanondiamid*, u. dessen Derivate übergeführt. Das *Butanondiamid* entsteht beim Auflösen von Aminobutenamid in verd. Schwefelsäure:

$$H_2NCO.C(NH_2) : CH.CONH_2 + H_2O = H_2NCO.CO.CH_2.CONH_2 + NH_3.$$

Glänzende Krystalle, F. 180°, zl. in W., mit Eisenchlorid in wss. Lsg. entsteht eine rote Färbung. Kupferverb., $C_8H_{10}O_6N_4Cu$. Krystallines Pulver von olivengrüner

Farbe, unl. in W., zersetzt sich, ohne zu schmelzen, wird von H_2S sch
von verd. H_2SO_4 zu Butanondiamid zersetzt. *Phenylhydrazon des B*
entsteht in essigsaurer Lsg., Nadeln, F. 180° u. Zers. (C. r. **117**. 167

Leopold Jesser, *Einwirkung von Kalk und Alkalien auf Invertz*
ermittelt, wieviel Nichtzucker sich aus Invertzucker beim Behandeln
Kalk und Alkalien innerhalb der Grenzen des Saturationsprozesses b
dessen Zus. festgestellt. Zu diesem Zweck wurden Invertzucker- u
von 0,2—0,4% mit wechselnden Mengen Kalk und in verschiedener W
worauf die erhaltenen Produkte nach Entfernung des Kalkes mit
Kalkgehalt und ihre Trockensubstanz untersucht wurden. Die Result
lassen sich deutlich in zwei Gruppen teilen. Bei Temperaturen unter
und gelinder Einw. des Kalkes bilden sich aus 100 g Dextrose ca. 1
substanz, die aus 16,85 Ca und 92,95 Organischem besteht. Durch i
des Kalkes wird nun ein weiterer Teil der organischen Bestandteile en
sich die Menge des in Lsg. gebliebenen Kalkes nicht ändert. Es ver
lich ca. 102,4 g Trockensubstanz mit 16,7 Ca und 85,7 Organischem.
werden selbst durch anhaltendes Kochen mit Ätzkalk nicht geändert.
der *Lävulose* gegen Kalk ist insofern ein anderes, als hier die bei 8
Körper analog denen zusammengesetzt sind, die beim Kochen entste
wirkt somit energischer auf die Lävulose ein als auf die Dextrose.
sultaten kann man die Menge und die Zus. der Produkte berechnen
Anwendung von *Invertzucker* erhalten müfste. Der Vers. giebt ein
Übereinstimmung zwischen diesen berechneten u. den gefundenen We
somit auch beim Invertzucker die Zers. in zwei Phasen vor sich,
Produkte erhalten werden, die gegen weitere Einw. von Kalk ungeme
fähig sind. Invertzucker verhält sich analog mit seinen Komponente

Die bei der Zers. des Invertzuckers und seiner Komponenten
stehenden Körper sind Kalksalze von neutraler Rk. Sie sind optisch
zieren FEHLING'sche Lsg. nicht und können durch Inversion mit Säu
zierbar gemacht werden. Spaltet man von den Kalksalzen durch
Menge Schwefelsäure die freien Säuren ab, so entweichen bei der
Säuren. Mit kohlensaurem Natron setzt sich der gröfste Teil des K
Zimmertemperatur momentan um, später verlangsamt sich die Rk.
Kochen tritt momentan ein, und die Länge der Kochdauer ist ohne
Gröfse der Abscheidung.

Läfst man auf Invertzucker oder seine Komponenten Alkali und
so erhält man ganz analoge Lsgg. wie mit Kalk allein. Es scheint
Produkten, die bei Einw. von Kalk und Alkali auf die Glykosen ents
durch Ätzkali substituiert.

Sehr bemerkenswert sind die Beziehungen zwischen dem gebund
der Acidität der gebildeten Säure zu den früher vorhandenen Glyko
bei der Zerstörung des Invertzuckers mit Kalk Säuren gebildet, die
2 Mol. Glykosen neutralisieren. Auch überschüssiges Alkali bewirkt
Kalk wenigstens in bezug auf die Acidität der entstandenen Säuren kei
derselben. Bei Einw. von überschüssigem Ätzkali auf Invertzucker, r
ponenten besteht ein festes Verhältnis zwischen dem Zucker und de
Zersetzungsprodukte gebundenen Alkali, so dafs man eine analytische
gründen könnte.

Die Lsgg., die bei Behandlung von Glykosen mit Kalk und A
werden, sind durchgehends gefärbt vom tiefsten Braunrot bis zum sch

Vf. schliefst seine Arbeit mit einer Charakterisierung dieser Farbenerscheinungen. (N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **31**. 3—11. 5/7.) SACHSSE.

R. v. Rothenburg, *Pyrazolon aus Acetylendicarbonsäureester.* Phenylhydrazin liefert mit Oxalessigester u. Acetondicarbonsäureester dasselbe Phenylhydrazon, es war deshalb zu erwarten, dafs aus Hydrazinhydrat und beiden Estern derselbe Pyrazolon-3-carbonsäureester entstehen würde. Mit Acetondicarbonsäureester entsteht in der That derselbe Ester wie früher aus Oxalessigester erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1719—22. 10/7. [29/6.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

R. v. Rothenburg, *Pyrazolon aus Propiolsäureester.* Man erhält bei dieser Rk. 25—30% der berechneten Ausbeute. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1722—24. 10/7. [29/6.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

H. Kiliani u. **H. Sanda**, *Über die Zersetzung der Galaktose durch Kalkhydrat.* Es entstehen bei vierwöchigem Stehen der Galaktoselsg. mit Kalk 14% Metasaccharin, in den Mutterlaugen ist ein neues Saccharin enthalten oder vielmehr die zugehörige S., die Parasaccharinsäure, die krystallisiertes Lakton liefert. Das Drehungsvermögen — auf das Lakton berechnet — ist $[\alpha]_D$ —26,1°, also ähnlich dem des Metasaccharins (—27,7°). Auch ein krystallisiertes Phenylhydrazid war nicht zu erhalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1649—55. 10/7. [20/6.].) WAGNER.

A. F. Holleman, *Über die Strukturformel der Fulminate und über das „Dibromnitroacetonitril".* Vf. hat (**91**. II. 614) Beweise für die Formel $Hg<\begin{matrix}C:N.O\\ \|\\ C:N.O\end{matrix}$ für das Quecksilberfulminat beigebracht, SCHOLL vertrat (**91**. I. 137) die Formel $\begin{matrix}C:NO\\ \|\\ C:NO\end{matrix}>Hg$. Einen Beweis für die erste Formel sieht Vf. in dem Verhalten des Produktes aus Anilin u. *Dibromnitroacetonitril.* Dies entsteht bekanntlich aus Quecksilberfulminat und Brom und liefert mit Anilin eine Verbindung, die als *Oxaniliddioxim* betrachtet werden mufs:

$$\begin{matrix}Br.C:N.O\\ Br.C:N.O\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5.NH.C:NOH\\ C_6H_5.NH.C:NOH\end{matrix}$$

Die Verb. $(C_7H_7N_3O)_2$, quadratische Blättchen aus Essigsäure, F. 215° unter Zers., liefert ein Acetat, $C_{14}H_{12}N_4O_2(C_2H_3O)_2$, F. 200° unter Zers., u. ein Bzl., u. mit HCl Oxanilid und Hydroxylamin. Das *Dibromnitroacetonitril* mufs demnach den Namen *Dibromglyoximperoxyd* erhalten. (Ber. Dtsch. chem Ges. **26**. 1403—8. 26/6. [2/6.] Groningen.) WAGNER.

J. Schramm, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride und Bromide mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste.* Es entsteht aus Benzylchlorid Diphenylmethan und Anthracen, aus α-Chloräthylbenzol Äthylbenzol, as-Diphenyläthan und s-Mesodimethylanthracenhydrür; aus ω-Chloräthylbenzol Dibenzyl, as-Diphenyläthan und Anthracen; aus α-ω-Dibromäthylbenzol Brombenzol, Dibenzol und Anthracen. Als Zwischenprodukt entsteht zum Teil Styrol, das z. B. Anlafs zur Bildung des as-Diphenyläthans giebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1706—9. 10/7. [29/6.] Krakau. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

R. J. Friswell, *Eine verbesserte Methode zur Reinigung von Toluol, Benzol etc.* Bei der Reinigung aromatischer KW-stoffer von Grenzkohlenwasserstoffen, die annähernd gleichen K. besitzen, wird häufig reine oder rauchende H_2SO_4 verwandt. Dabei entsteht aber ein Verlust an Toluol, weil dieses sich in der H_2SO_4 löst. Besser ist es, nur so viel Säure und von solcher Konzentration zu wählen, dafs die verunreinigenden KW-stoffe polymerisiert werden, damit das Toluol durch Destillation

leicht von ihnen abgeschieden werden kann. Man schüttelt zu diesem Zwecke rohes zwischen 110 und 130° sd. Toluol vier Stunden mit $^1/_{10}$ seines Volums H_2SO_4 von D. 1,803, zieht die KW-stoffe von der H_2SO_4 ab, wäscht sie einmal mit so viel Ätznatron, daſs Spuren der Säure entfernt werden, und destilliert. Der Rückstand besteht aus den bei 260—265° sd. Polymerisationsprodd. der Verunreinigungen. Der Verlust beim Schütteln mit der Säure beträgt nur 5%, und die Hälfte davon kommt auf Rechnung der entzogenen KW-stoffe. Die Reinigungssäure scheidet bei der Verdünnung ein tiefgrünes Öl ab, welches in säurefreiem W. l. ist. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht ein sehr schweres Öl über. Erhitzt man die Abfallsäure direkt, so tritt unter Abscheidung von Kohle und Entw. von SO_2 Zers. ein. (Chem. News **68**. 27. 21/7.) BODLÄNDER.

B. Fischer und **B. Grützner**, *Zur Kenntnis der homologen Phenole I.* Aus Amylenhydrat (90), Phenol (100) und $ZnCl_2$ (240) bei 180° haben Vff. *tertiäres Amylphenol*, $C_6H_4(OH).C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{cases}$, Spieſse aus PAe., F. 93—94°, K. 265—267°, erhalten. Na-Salz, $C_{11}H_{15}ONa$, Schuppen; Acetat, $C_{11}H_{15}O.C_2H_3O$, Öl, K. 264—266°; Anisol, $C_{11}H_{15}O.CH_3$, Öl, K. 240—241°. Die Oxydationsversuche waren erfolglos. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1646—49. 10/7. [20/6.] Pharm. Inst. Breslau.) WAGNER.

Paul Askenasy und **Victor Meyer**, *Über die Jodosoverbindungen. Jodobenzol* scheidet in saurer KJ-Lsg. doppelt soviel Jod aus als *Jodosobenzol*, dieses 2 Atome Jod. — *Jodobenzol* entsteht aus Jodosobenzol nach:

$$2C_6H_5JO = C_6H_5JO_2 + C_6H_5J$$

(vgl. WILLGERODT S. 259). — *Jodosobenzoësäure* hat keinen scharfen F., gefunden wurde 209—233° für verschiedene Präparate. Man erhält die Säure aus Jodbenzoësäure durch rauch. HNO_3, durch $KMnO_4$ in saurer Lsg. vermittels des Jodidchlorids, die Säure ist sehr schwach, *K.* 0,000 06, Ester waren nicht zu erhalten, auch nicht aus dem Jodidchlorid des Jodbenzoësters, der mit Alkali direkt unter gleichzeitiger Verseifung Jodosobenzoësäure liefert. Amine wirken zersetzend, Äthylamin bildet Salicylsäure. *Jodobenzoësäure* entsteht beim Erhitzen und wird später beschrieben. Jodosobenzoësäure giebt mit wss. Alkali etwas Jodbenzoësäure, bleibt aber zumeist unverändert, mit alkoh. NaHO entsteht Salicylsäure und Jodbenzoësäure, mit Chlor Jodbenzoësäure, Acetanhydrid bildet das *Acetat* $C_6H_4JO.COOC_2H_3O$, F. 166—167°. Man kann hieraus nicht schlieſsen, daſs die S. die Phenolformel $C_6H_4<\begin{matrix}J(OH)\\CO\end{matrix}>O$ hat, da auch p-Dimethylamidobenzoësäure ein Acetat liefert, F. 109°, Nadeln. — m- und p-Jodosobenzoësäure sind entsprechend nicht zu erhalten, während p-Jodosotoluol nach WILLGERODT existiert. Von den beiden Jod-p-toluylsäuren liefert die m-Jod-p-toluylsäure keine Jodososäure, wohl aber die o-Jod-p-toluylsäure. — In den durch Nitrieren und Amidieren von m-Toluylsäure gewonnenen Amidosäuren läſst sich die — neben Carboxyl stehende — Amidogruppe nicht durch J ersetzen. Stets entstanden Oxytoluylsäuren. Ebenso verhielt sich Amidoterephtalsäure. — p-Jodbenzoësäure liefert keine Jodososäure, sondern ein Nitroprodukt, das mit rauch. HNO_3 Nitrojodosobenzoësäure liefert, die durch alkoh. KHO in m-Nitrobenzoësäure übergeht. Ähnlich verhält sich m-Jod-p-toluylsäure. — Salpeterschwefelsäure giebt mit o-Jodbenzoësäure drei stickstoffhaltige Säuren, deren zwei Jodwasserstoff oxydieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1354—70. 12/6. [1/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ernst Täuber, *Einiges über Di-o-diamidodiphenyl.* I. Neue Carbazolsynthese. o-Tetrazodiphenyl giebt mit KHS nicht Diphenylensulfid, sondern Carbazol. II. Die Dinitrosoverb. des basischen Reduktionsproduktes aus dem Produkt aus Di-

o-diamidodiphenyl und Benzyl hat die Zus. $C_{26}H_{20}N_4O_2$, das Diacetat $C_{30}H_{26}N_2O_2$, F. 280°, es sind also zwei Imidogruppen in der Base enthalten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1703—5. 10/7. [29/6.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Alfred Werner, *Über Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure.* (2. Abhandlg.) In einer früheren Abhandlung (**92**. I. 381) führte Vf. für die Benzhydroxamsäurederivate eine einheitliche Nomenklatur ein, indem die Verbb. mit unzweifelhafter Oximgruppe zum Unterschied von denjenigen, deren Formel vor der Hand nicht eindeutig erscheint, mit dem Namen „Benzhydroximsäuren" bezeichnet wurden. Hinsichtlich der sogenannten physikalischen Modifikationen (LOSSEN) der letzteren wurde der Beweis erbracht, daſs diese geometrisch isomere Oxime darstellen.

LOSSEN (**92**. I. 524) erhob zunächst gegen den Nomenklaturvorschlag Einwände, wogegen Vf. u. a. darauf weist, daſs die historische Nomenklatur für ganz verschieden konstituierte Verbb. zu gleich gebildeten Namen führt; z. B.:

$C_6H_5.C.CH_3$	$CH_3O.C_6H_4.C.OH$
$\dot{N}.OH$	$\dot{N}.O.CO.C_6H_5$
Methylbenzhydroxamsäure	Anisbenzhydroxamsäure.

Die für die sogenannte Dibenzhydroxamsäure:

$$C_6H_5.CO.N<^{H}_{O.CO.C_6H_5} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5.C.OH \\ \dot{N}.OCO.C_6H_5 \end{matrix}$$

vom Vf. vorgeschlagene Bezeichnung Benzhydroxamsäurebenzoylester ist nach der bei anderen Oximen gebräuchlichen Regel gebildet und auch mit deren Darstellungsmethode in Übereinstimmung. Ferner ist auch für die Verb. $C_6H_5.C(OK)=N.O.CO.C_6H_5$ der Name Kaliumbenzhydroxamsäurebenzoylester richtig gebildet, da in derselben hinsichtlich der Bindung des Kaliums keine eigentliche Säuregruppe, sondern nur ein schwach saures Wasserstoffatom vorhanden ist, und findet man ähnliches in den Namen: Kaliumacetessigester, Kaliumsalicylaldehyd etc. Den Beweis für die Auffassung der physikalischen Modifikationen der Äthylbenzhydroximsäuren als geometrisch Isomere gliederte Vf. in vier Teile, gegen welchen vierten, die Bestimmung der Raumformeln der betr. Säuren, die Kritik LOSSEN's sich besonders richtet, indem mehrere Beobachtungen des Vfs. bezweifelt werden.

Bei Wiederholung der Verss. fand Vf. die früheren Beobachtungen bestätigt und nur eine kleine für die Beweisführung unwesentliche Differenz bei dem aus Äthylantibenzhydroximsäure erhältlichen *Phosphorsäureäther*, $\left(\begin{matrix} C_6H_5.C.OC_2H_5 \\ \dot{N}.O \end{matrix}\right)_3PO$, welchem früher $1H_2O$ zugeschrieben wurde, der jedoch wasserfrei ist.

Hinsichtlich der Darst. des Äthylsynbenzhydroximsäurebenzoylesters aus Äthylsynbenzhydroximsäure erhält man den ersteren (F. 58°) quantitativ ohne Umlagerung bei Verwendung von konzentrierter Kalilauge zur Benzoylierung.

Die Untersuchungen der Einw. von PCl_5 auf Äthylsynbenzhydroximsäure (I) und Äthylantibenzhydroximsäure (II) bestätigten die frühere Auffassung. Die sogenannte

I	II
$C_6H_5.C.OC_2H_5$	$C_6H_5.C.OC_2H_5$
$HO.\dot{N}$	$\dot{N}.OH$

α-Modifikation hat die Konfiguration mit Nachbarstellung von C_6H_5 und OH; die β-Modifikation Nachbarstellung von OC_2H_5 und OH.

Aus Synsäure entsteht in sehr guter Ausbeute Anilidochlorkohlensäureäther (kein Phosphorsäureäther beobachtet); aus der Antisäure entsteht Phosphorsäureäther; andere Umsetzungsprodd. entstehen nicht oder wenigstens nur in minimalen Mengen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1561—67. 26/6. [10/6.] Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

Alfred Werner, *Über Hydroxylaminessigsäure und Derivate derselben.* Da die vom Vf. (**92**. I. 381) erwähnten zwei Modifikationen der Benzenylchloroximessigsäure (I) (früher Benzenylchloroximglykolsäure genannt) sehr wahrscheinlich geometrisch isomer sind, versuchte Vf., die Raumformeln derselben zu bestimmen. Dieselben wurden durch Ersatz des Chlors durch Äthoxyl in Äthylbenzhydroximessigsäuren (II) verwandelt, um diese mit den geometrischen Isomeren zu vergleichen, welche durch Einführung von $.CH_2.COOH$ in die Äthylbenzhydroximsäuren entstehen; wegen des nicht krystallisierten Zustandes der Säuren und deren Salze war jedoch eine Identifizierung unmöglich.

I $C_6H_5.C.Cl$ / $\ddot{N}.O.CH_2.CO_2H$ — II $C_6H_5.C.OC_2H_5$ / $\ddot{N}.O.CH_2.CO_2H$ — III $CH_2.O.NH_2$ / $\dot{C}OOH$

Die Äthylbenzhydroximsäurederivate sind gegen Säuren sehr empfindlich, entwickeln beim Übergießen mit Salzsäure Benzoëäther und werden beim kurzen Erwärmen mit derselben vollständig in Benzoëäther und *salzsaure Hydroxylaminessigsäure* (weiße derbe Nadeln; F. 147—148° unter Gasentwicklung) gespalten.

Die *Hydroxylaminessigsäure* (III) selbst scheint flüssig zu sein. Die als Ausgangsmaterial verwendete Benzenylamidoximessigsäure, $C_6H_5.C(NH_2)=N.O.CH_2.CO_2H$ (Koch, **90**. I. 271) läßt sich nach Vf. infolge ihres wl. Kaliumsalzes (scharf zugespitzte, große Blätter) leicht durch Vermischen von 1 Mol. Chloressigäther u. 1 Mol. Benzenylamidoxim mit gewöhnl. A., Zusatz von 2 Mol. Kalilauge (in wenig W.), Lösen in A. u. Erhitzen (4 Stdn.) darstellen. Nach dem Abdampfen des A. erstarrt die wss. Lsg. zu einem Krystallbrei des Kaliumsalzes.

Die Benzenylchloroximessigsäure wurde wie früher dargestellt. Derivate: 1. *Äthylbenzhydroximessigsäure* (II) (dickflüssiges Öl; Salze derselben ölig oder harzig), aus der α- und β-Modifikation der Benzenylchloroximsäure mittels 2 Mol. Na in absol. A. und Zers. des Prod. mit HCl. — 2. *Benzenylbromoximessigsäure*, $C_6H_5.CBr=N.O.CH_2.CO_2H$ (F. 135—136°, aus h. W.; sll. in Ä., A.), analog der betreffenden Cl-Verb. dargestellt. — 3. *Benzenylfluoroximessigsäure*, $C_6H_5.CF=N.O.CH_2.CO_2H$ (F. 135°, perlmutterglänzende Blättchen aus A., h. W.; ll. in Ä.). — 4. *Benzenylnitrooximessigsäure*, $C_6H_5.C(ONO)=N.O.CH_2.CO_2H$ (F. 95—96°, weiße, glänzende Blättchen, ll. in A., Ä.). Bei letzteren drei Säuren konnte eine der entsprechenden Cl-Verb. analoge Umwandlung nicht beobachtet werden. — 5. *Benzoylhydroxylaminessigsäure* (Benzhydroxamessigsäure), $C_6H_5.CONH.O.CH_2.CO_2H$ (F. 135—138°), aus der Verb. 4. mittels mäßig konz. Kalilauge, kurzes Erwärmen und Ausfällen mit verd. Säure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1567—71. 26/6. [10/6.] Zürich. Chem. Lab. d. Polytechn.)

Wachter.

August Bischler und **F. J. Howell**, *Zur Kenntnis der Phenmiazinderivate (III) Phen-β-alkyl-α-methylmiazine.* (Vergl. S. 267.) Vff. geben noch einige Mitteilungen über Phendimethylmiazin und über die aus o-Amidoacetophenon und Propionsäure-, bezw. den beiden Buttersäureanhydriden entstehenden Miazine, ferner über mit Benzoësäure- und Phenylessigsäureanhydrid aus o-Amidoacetophenon erhaltene Miazine. — Bei der Oxydation der Phenmiazine; die nur schwierig erfolgt, wurden nur Prodd. völliger Zers. — Oxalsäure — erhalten. — Bei der Kondensation des Phenylacetamidoacetophenons mit NH_3 entsteht neben dem Miazin und durch alkoh. KHO ausschließlich Phenylmethyloxychinolin. Aus Acetylamidoacetophenon entsteht entsprechend neben Dimethylmiazin Knorr's Oxylepidin.

Phendimethylmiazin, Öl, K. 249°, D_{16}. 1,0980; $C_{10}H_{10}N_2.HCl$, *Phentetrahydrodimethylmiazin*, $C_{10}H_{14}N_2$, Öl, K. 235—250°, D_{25}. 1,0981, Dibenzoat, $C_{22}H_{22}N_2O_2$, Prismen aus Lg., F. 155°, Diacetat, Nädelchen, F. 110°; *Propionyl-o-amidoacetophenon*, $C_{11}H_{13}NO_2$, Tafeln aus Ä. oder Lg., F. 68°; *Phen-α-methyl-β-äthylmiazin*, $C_{11}H_{12}N_2$,

Öl, K. 259—260°, D_{16}. 1,0723; $C_{11}H_{12}N_2$.HCl, l. in A.; $C_{11}H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, Nadeln aus A.; *n-Butyryl-o-amidoacetophenon*, $C_{12}H_{15}NO_2$, Prismen aus Lg. oder Ä.; *Phen-α-methyl-β-propylmiazin*, $C_{12}H_{14}N_2$, K. 269—270°, D_{16}. 1,0546; $C_{12}H_{14}N_2$. $C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbes Pulver; *Isobutyryl-o-amidoacetophenon*, $C_{12}H_{15}NO_2$, Prismen aus Ä., F. 50°; *Phen-α-methyl-β-isopropylmiazin*, $C_{12}H_{14}N_2$, Öl, K. 268—269°, D_{16}. 1,0556; $(C_{12}H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$, rotgelbes Pulver; $C_{12}H_{14}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, hellgelbe Nadeln; *Benzoyl-o-amidoacetophenon*, $C_{15}H_{13}NO_2$, Nadeln aus Ä. oder Lg., F. 98°; *Phen-α-methyl-β-phenylmiazin*, $C_{15}H_{12}N_2$, Nadeln aus Alkohol, F. 90°; $C_{15}H_{12}N_2$. $C_6H_2(NO_2)_3OH$, hellgelbes Pulver; *Phenylacetyl-o-amidoacetophenon*, $C_{16}H_{15}NO_2$, Nadeln aus Lg., F. 79°; *Phen-α-methyl-β-benzylmiazin*, $C_{16}H_{14}N_2$, Tafeln aus Lg., F. 76°; *Cinnamyl-o-amidoacetophenon*, $C_{17}H_{15}NO$, rhombische Tafeln, F. 91°; *Phendimethylbenzylidenmiazin*, $C_{17}H_{16}N_2$, Nadeln, F. 96°; $C_{17}H_{16}N_2$.HCl, hellgelber Nd.; *Monochloracetyl-o-amidoacetophenon*, $C_{10}H_{10}ClNO_2$, Nadeln, F. 81°; *Trichloracetyl-o-amidoacetophenon*, $C_{10}H_8Cl_3NO_2$, Nadeln aus A.; *Phenylmethyloxychinolin*, $C_{16}H_{13}NO$, Nadeln aus A., F. 275°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1384—99. 26/6. [27/5.] Zürich. MERZ's Univ.-Lab.) WAGNER.

J. Schramm, *Über die Verbindungen des Styrols mit der Chlor- und Bromwasserstoffsäure.* Es entstehen ausschliefslich α-Chlor-, bezw. α-Bromäthylbenzol, kein ω-Chlor- oder Bromäthylbenzol; MARKOWNIKOFF's Regel, wonach in der Fettreihe das Halogenatom bei Anlagerung von Halogenwasserstoff an das am wenigsten hydrogenisierte C-Atom tritt, wird also auch hier bestätigt. (Ber. Dtsch. chem Ges. **26**. 1709—11. 10/7. [29/6.] Krakau. II. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Erlenmeyer jun., *Über die Trennung des Zimmtsäuredibromids in optisch-aktive Komponenten* (vgl. **93**. I. 1018). Die Trennung geschah durch Krystallisation der Cinchoninsalze, sie ist unvollkommen geblieben und mit Rücksicht auf LIEBERMANN's Eingreifen abgebrochen worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1659—62. 10/7. [24/6.].) WAGNER.

C. Liebermann, *Zu den Untersuchungen über optisch-aktive Zimmtsäuredibromide.* Vf. rechtfertigt sein Eingreifen in die Unterss. gegenüber einigen Bemerkungen ERLENMEYER's. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1662—63. 10/7. [27/6.].) WAGNER.

C. Liebermann u. **A. Hartmann**, *Über die optisch-aktiven Zimmtsäuredibromide.* Es ist nicht möglich gewesen, das Ausgangsmaterial bei den Trennungen mit Strychnin (**93**. I. 887) quantitativ zurückzugewinnen, sich allmählich hoch aufsummierende Verluste sind unvermeidlich, auch ist das Zimmtsäuredibromid gegen A. nicht vollkommen beständig, schliefslich erfolgt Spaltung in HBr und Bromzimmtsäure. Die bisher gewonnenen 45 g ($[\alpha]_D = +39°$) Rechts- u. 65 g Linkssäuren ($[\alpha]_D = -25°$) sind noch 45-mal fraktioniert, hierbei stiegen die Drehungen durchschnittlich auf +52° und −41°. Aus den Resultaten glauben die Vff., mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit schliefsen zu können, dafs das Dibromid nur aus zwei, nicht aus den theoretisch möglichen vier Modifikationen besteht. — *Rechtszimmtsäuredibromidäthylester*, F. 71°, hat $[\alpha]_D = +59{,}1°$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1664—66. 10/7. [26/6.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

R. d'Aladern, *Bildungswärme einiger Indigoderivate. Indigotin.* Verbrennungswärme bei konst. Vol. 1815,2 cal., bei konst. Druck 1812,6 cal. Bildungswärme aus den Elementen

$$C_{16}\ \text{Diamant} + H_{10}\,\text{Gas} + N_2\,\text{Gas} + O_2\,\text{Gas} = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 41{,}0\ \text{Cal.}$$

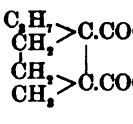
Isatin, $C_8H_5NO_2$, Verbrennungswärme bei konst. Vol. 867,4 cal., bei konst. Druck 867,8 cal. Bildungswärme aus den Elementen + 59,0 Cal. *Isatyd*, $C_{16}H_{12}N_2O_4$. Verbrennungswärme bei konst. Vol. 1777,3 cal., bei konst. Druck 1777,8 cal. Bildungs-

wärme +145,0 Cal. *Dioxindol*, $C_8H_7NO_2$. Verbrennungswärme bei konst. Vol. 915,3 cal., bei konst. Druck 915,7 cal. Bildungswärme aus den Elementen +80,2 Cal. Diese Zahlen erlauben, die thermischen Erscheinungen zu berechnen, die die Umwandelung von Dioxindol in Isatyd und dann in Isatin begleiten

$$2(C_8H_7NO_2)\text{ fest} + O = C_{16}H_{12}N_2O_4\text{ fest} + H_2O\text{ flüssig} + 53{,}6\text{ Cal.}$$
$$C_{16}H_{12}N_2O_4\text{ fest} + O = 2(C_8H_7NO_2)\text{ fest} + H_2O\text{ flüssig} + 42{,}0\text{ „}$$

Da diese Rkk. stark exothermisch sind, so erklärt sich daraus die leichte Oxydation der Dioxindol-Lagg. bei der einfachen Berührung mit Luft. (C. r. **116**. 1457—59. [19/6.*].) SACHSSE.

K. Auwers und **H. Schnell**, *Zur Kenntnis der Camphersäure.* I. (Vgl. S. 75.) Betrachtet man die Camphersäure als Tetramethylendicarbonsäureabkömmling, so



enthält sie kein eigentliches C-Atom, sollte also sich nicht mit Br und P bromieren lassen. Bromierung erfolgt zwar, aber nicht glatt, auch führt sie nur zur Aufnahme eines Atoms Brom, während zwei gleichwertige H-Atome vorhanden sind. Das Br tritt leicht aus, scheint also sehr reaktionsfähig, in Wirklichkeit reagiert beim Bromcamphersäureanhydrid die Anhydridgruppe unter Bildung von Monobromcamphersäurederivaten, die leicht HBr abspalten und in Camphansäurederivate übergehen, die gleiche Zus. haben, wie die von RUPE und MAULL angenommenen Substitutionsprodukte des Camphersäureanhydrids. Es soll sein nach RUPE und MAULL:

$$C_8H_{13}Br<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + 2NH_2R = C_8H_{13}(NHR)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + NH_2R_1HBr,$$

es ist aber:

$$C_8H_{13}Br<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + 2NH_2R = C_8H_{13}Br<\begin{matrix}CO.NHR\\COOH\end{matrix} + NH_2R =$$
$$C_8H_{13}O<\begin{matrix}CO.NHR\\|\\CO\end{matrix} + NH_2R.HBr.$$

RUPE's Anilidocamphersäureanhydrid ist Camphansäureanilid und geht durch Kochen mit NaOH in das Monoanilid der Oxycamphersäure, $C_8H_{13}(OH)<\begin{matrix}CO.NHC_6H_5\\COOH\end{matrix}$, über, Amidocamphersäureanhydrid ist Camphansäureamid. Dafür, daſs nicht das Br-Atom direkt wirkt, spricht auch dessen völlige Indifferenz gegen Cyankalium etc.

Campheraminsäure ist bekannt. Vff. erhielten sie aus Anhydrid und NH_3; *Camphermethylaminsäure*, $C_{11}H_{19}NO_3$, Prismen aus verd. Aceton, F. 225°; *Campherdimethylaminsäure*, $C_{12}H_{21}NO_3$, Prismen aus sd. Essigester, F. 186—187°; Camphansäureamid, Oxycampheraminsäure, Camphansäureanilid und Oxycampheranilsäure sind bekannt; *Camphansäuremethylamid*, Prismen aus sd. Lg., F. 133°: *Oxycampher-methylaminsäure*, $C_{11}H_{19}NO_4$, Nadeln, F. 156°; *Camphansäurephenylhydrazid*, $C_{16}H_{20}N_2O_3$, Nadeln, F. 193°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1517—32. 26/6. [14/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

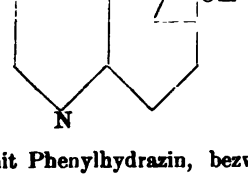
Ossian Aschan, *Zur Kenntnis des Bromcamphersäureanhydrids u. der Camphersäure* (vgl. RUPE u. MAULL, S. 75 und AUWERS und SCHNELL, vorst. Ref.). Bei der Reduktion des Bromanhydrids mit Zn-Staub und Eg. entstand Camphersäureanhydrid und Mesocamphersäure, F. 123°. — Auch durch Bromieren des Camphersäurechlorids konnte nur Bromcamphersäureanhydrid und ein schmieriges Nebenprod. erhalten werden. Bromcamphersäure selbst existiert nicht, auch beim Zersetzen des Chlorids mit Ameisensäure entsteht stets das Anhydrid. — Vf. erörtert unter Zugrundelegung der Tetramethylenformel die möglichen Isomerien der Camphersäure

und die Verhältnisse der optischen Aktivität, aber ohne Bezugnahme auf die wirklich vorhandenen Verbb. — Bei der Einw. von Reagenzien auf das Bromanhydrid erhielt Vf. dieselben Resultate, wie RUPE und MAULL. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1639 bis 1645. 10/7. [17/6.].) WAGNER.

Alfred Einhorn und **A. W. Gilbody**, *Über die Einwirkung von Chloral auf Messeler Pyridinbasen.* Durch Einw. von Chloral auf die Messeler Pyridinbasen (Messel bei Darmstadt), die durch Dest. von bituminösem Schiefer gewonnen werden, wurde α-Pikolinchloral u. α-α_1-Lutidinchloral erhalten, in den Messeler Basen sind also α-Pikolin und α-α'-Lutidin enthalten.

α-α_1-Pikolyl-μ-trichlor-α-oxypyrogen (α-α_1-Lutidinchloral), $C_9H_{10}.NOCl_3$, Blättchen aus A., F. 102°; $C_9H_{10}NOCl_3.HCl + H_2O$, Würfel aus A., F. 132,5°; $C_9H_{10}NOCl_3.HBr$, Blättchen aus A. durch Ä., F. 113,5°; $(C_9H_{10}NOCl_3)_2H_2PtCl_6$, prismatische Blättchen, F. 210° u. Zers.; $C_9H_{10}NOCl_3.HAuCl_3$, gelbe Nadeln, F. 165°. Das Lutidinchloral wurde mit solchem aus reinem α-α_1-Lutidin verglichen und gleich befunden. *α-α'-Pikolylakrylsäure*, $C_9H_9NO_2$, Tafeln aus A., F. 169,5°; $C_9H_9NO_2.HCl$, Blättchen aus A. durch Ä., F. 234°; $(C_9H_9NO_2)_2H_2PtCl$, gelb, F. 231° u. Zers. *α-α'-Pikolyl-α-oxypropionsäure* (α-α'-Pikolylmilchsäure), $C_9H_{11}NO_3$, F. 166°; $(C_9H_{11}NO_3)H_2PtCl_6$, orangerot, F. 185°; $C_9H_{11}NO_3.HAuCl_4 + H_2O$, F. 143—144° u. Zers.; $(C_9H_{10}NO_3)_2Cu.CuO + 1^1/_2H_2O$, grüne Blättchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1414—22. 26/6. [10/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Otto Rosenheim und **Julius Tafel**, *Über die Oxydation des p-Oxychinolins.* Weil es für die Erforschung der Strychninspaltungsprodukte von Wichtigkeit war, haben Vff. versucht, p-Oxychinolin durch Chlorkalk im Benzolkern zu hydroxylieren. Es gelang nicht, wohl aber wurde eine zweibasische Säure, $C_9H_9NO_6$, erhalten, die durch Kochen mit verd. Säuren in eine wasserärmere einbasiche, $C_9H_7NO_5$, übergeht, aus dieser aber durch Alkali zurückerhalten werden kann. Eine Amido- oder Imidogruppe enthält die Säure $C_9H_9NO_6$ nicht, die Säure $C_9H_7NO_5$ mufs also ihr Lakton sein. Es mufs aber auch das Lakton noch ein Hydroxyl enthalten, weil es mit verd. $FeCl_3$-Lsg. Gelbfärbung und mit Acetanhydrid glatt die Acetylverb. $C_9H_6NO_5.C_2H_3O$ liefert. Die Säure $C_9H_6NO_6$ ist also eine Dioxydicarbonsäure, u. da sie mit Hydroxylamin etc. nicht reagiert, mufs sie die Hydroxyle an verschiedenen C-Atomen enthalten. Weil sie ferner oder vielmehr das Lakton mit CrO_3 Chinolinsäure liefert, mufs sie ein Pyridinderivat sein. Die Säure ist zweifellos ein Spaltungsprodukt des p-Oxychinolins, da dieses und sein Acetylderivat dieselbe Säure liefern, ist es wahrscheinlich, dafs bei dem hydroxylierten C-Atom gespalten wird. Zwischen den möglichen Formeln der Säure $C_5H_3N<^{COOH}_{CH(OH)}.CH(OH).COOH$ und $C_5H_3N<^{CH(OH).COOH}_{CH(OH).COOH}$ entscheidet das Verhalten beim Erhitzen mit W. auf 120°, W. und CO_2 wird abgespalten, es entsteht die einbasische Carbonsäure $C_8H_7NO_3$, die mit HNO_3 Chinolinsäure liefert und mit Phenylhydrazin, bezw. Hydroxylamin reagiert, also eine Keton- oder Aldehydcarbonsäure des Pyridins ist. Dies spricht dafür, dafs die Dicarbonsäure eine Pyridyl-α-glycerin-β-carbonsäure ist. Dies entspricht der Bildung von Phenylglycerin-o-carbonsäure, bezw. deren Lakton aus β-Naphtochinon (**92**. I. 528 und 667). Allerdings erhält man aus der Dicarbonsäure keine Laktonsäure, sondern die Säure $C_8H_7NO_3$, auch können ihre Hydroxylgruppen nicht reduziert werden, ferner ist sie gegen Wasserabspaltung beständiger. Erhitzt man das Lakton mit NH_3, so entsteht eine der Isocarbostyrilcarbonsäure sehr ähnliche Verb. — Die Säure $C_8H_7NO_3$ (s. o.)

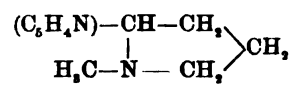


muſs die Formel $C_5NH_3<^{COOH}_{CO.CH_3}$ haben, nicht $C_5H_3N<^{COOH}_{CH_2.CHO}$, weil sie sich mit fuchsinschwefliger Säure nicht färbt. Mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin werden 2 Mol. W. abgespalten, es entsteht ein Oxim oder Hydrazonanhydrid. *Pyridylglycerincarbonsäure*, $(C_5H_3N)<^{COOH}_{CH(OH).CH(OH).COOH}$, $C_9H_7NO_6Ag_2$, kryst. Nd.; *Pyridylglycerincarbonsäurelakton*, $C_9H_7NO_5$, Tafeln aus W., Äthylester, $C_{11}H_{11}NO_5$, Nädelchen aus h. W., F. 135—136° u. Zers.; Methylester, Prismen aus W., F. 152°; Acetylverb., $C_9H_6NO_5.C_2H_3O$, Nadeln aus h. W., F. 177°; Prod. aus dem Lakton mit NH_3, $C_9H_8N_2O_3$, F. 321°; *α-Acetopyridin-β-carbonsäure*, $C_8H_7NO_3$, F. 127°, Nädelchen aus h. W., Äthylesterchlorhydrat, $C_{10}H_{12}NO_3Cl$, Tafeln aus A., F. 133—134°; Oximanhydrid, $C_8H_6N_2O_2$, Nadeln aus A., F. 171°; Hydrazonanhydrid, $C_{14}H_{11}N_3O$, Nädelchen aus h. W., F. 121°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1501—13. 26/6. [13/6.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

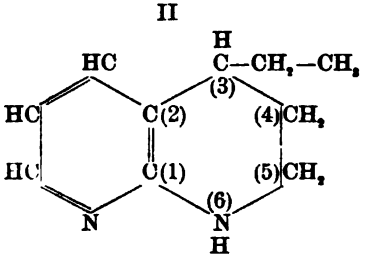
A. Soldaini, *Konstitution des zerflieſslichen Alkaloïds von Lupinus albus* (vgl. **92**. I. 442). Beim Kochen des Alkaloids mit konz. Kalilauge entwickeln sich keine flüchtigen Basen. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Ammoniak, KW-stoffe, ein Alkaloid, das wahrscheinlich ein Pyrrodimethylpyrodin ist, und vielleicht auch Pyrrol. An den N hängende Alkoholradikale sind dadurch ausgeschlossen. Bei der Einw. von HCl auf das Alkaloid tritt Entwässerung desselben ohne Entwickelung von Methylchlorid ein, so daſs auch an den N gebundene Methylgruppen und auch Oxmethylgruppen ausgeschlossen sind. Das Alkaloid hat keine reduzierenden Eigenschaften und bildet mit Phenylhydrazin und Hydroxyl keine Verbb., so daſs es keinen Keton- oder Aldehydsauerstoff zu enthalten scheint. Das Alkaloid nimmt H (vielleicht 4 Atome) durch Reduktion mit A. und Natrium auf. Nur ein Mol. Jodmethyl addiert sich an das Alkaloid zu einem Jodmethylat, und daher ist ein Atom N tertiär. Das Rotationsvermögen des Alkaloïds zwingt zur Annahme mindestens eines asymmetrischen C-Atoms. Das Alkaloid nimmt 4 Atome Br auf und giebt ein unbeständiges Prod., das sich in ein anderes weniger unbeständiges mit 3 Atomen Br umwandelt und sich endlich in zwei Gruppen spaltet, von denen die eine 8 Atome C, die andere wahrscheinlich nur 7 enthält. Beide Gruppen sind die Kerne, die wahrscheinlich an der Zus. des Alkaloids teilnehmen. (L'Orosi **16**. 109—26. April. Neapel. — Arch. der Pharm. **231**. 481—99.) SACHSSE.

A. Étard, *Über die Sättigung der Stickstoffatome des Nikotins und über ein Acetylnikotin*. Weil das *Nikotin* ein Dijodmethylat bildet, und weil dasselbe bei der Oxydation nur *β-Pyridincarbonsäure* oder *Nikotinsäure* liefert, wird angenommen, daſs dasselbe zwei tertiäre Stickstoffatome besitze u. ein Monosubstitutionsprodukt des Pyridins sei. Diesen Voraussetzungen entspricht die Formel I, die

I



II



PINNER neuerdings bei seiner Unters. über das *Ticonin* und das *Cotinin* aufgestellt hat. Vf. glaubt, daſs nicht alle beiden Stickstoffatome des Nikotins tertiär sind,

dafs dasselbe kein Monosubstitutionsprodukt des Pyridins sei, und giebt dem Pyridin die Formel II, welche er durch die folgenden Sätze zu begründen sucht. 1. Das Nikotin ist aktiv durch das Kohlenstoffatom (3). Diese Aktivität bleibt in den Hydrüren erhalten und verschwindet im *Isodipyridin*, welches $2H_2$ weniger, u. zwar an den Punkten (3), (4), (5) u. (6) enthält. 2. Aufser einem *Dihydrür* (ÉTARD) giebt das Nikotin ein *Hexahydrür* (PINNER). Durch Erhitzen entsteht fast allein *β-Propylpyridin*. 4. Vorausgesetzt, dafs die Oxydation an zwei Punkten (1) u. (2) (?) angreift, kann nur *Nicotinsäure* entstehen. 5. Mit HCl oder HJ auf 200° erhitzt, giebt Nikotin kein H_3CCl oder H_3CJ, enthält also: NCH_3 nicht. 6. *Methylamin* bildet sich nur auf Kosten der *Oxynikotine* (PINNER) während der Zersetzung der Base in *Oxalsäure*, *Malonsäure* und *Nikotinsäure*, deren Entstehung sich aus der Formel des Vfs. leicht erklären läfst. 7. Das Nikotin enthält die Gruppe $=NH$, weil es ein Acetylprodukt bildet. Das *Acetylnikotin* entsteht aus gleichen Molekülen Nikotin und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre und stellt eine farblose, konsistente Fl. von stinkendem Geruch dar, K. 330°. Es wird gereinigt durch Waschen mit konz. Sodalsg. und Ä. und darauffolgende Dest. in Vacuo. Die acetylierte Verb. ist eine quaternäre Ammoniumbase, entstanden durch Addition von Essigsäureanhydrid, $[(C_{10}H_{13}N)=N(C_2H_3O)_2OH]$, ist daher sehr beständig gegen konz. Alkalien u. bildet nur mit einem Stickstoffatom das Chloroplatinat $C_{14}H_{21}N_2O_3H.HCl.PtCl_4$. (C. r. **117**. 170—73. [17/7.*].) FROMM.

S. G. Cerkez, *Rotationsvermögen von Derivaten der Chininsäure.* Vf. hat das Rotationsvermögen von Estern und Metallsalzen der Chininsäure, sowie von Salzen organischer Basen in wss. und alkoh. Lsg. untersucht. Die Ester wurden aus Jodalkylen und *chininsaurem Silber*, die Alkalisalze aus Carbonaten und *Chininsäure*, die Salze der organ. Basen durch Vereinigung gleicher Moleküle von Base u. Chininsäure dargestellt. Vf. findet, dafs der Eintritt von Metall oder Alkylen das Drehungsvermögen der Chininsäure heruntersetzt, und dafs die Ester, die Metallsalze und das Salz des *Diäthylamins* in alkoh. Lsg. wenig dissociiert sein müssen, während die *chininsauren Salze* der schwächeren organischen Basen in wss., wie in alkoh. Lsgg. stark dissociiert sind. (C. r. **117**. 173—77. [17/7.*].) FROMM.

Ph. Barbier, *Das Rechtslicareol.* Der unter dem Namen *Coriandrol* gehende Alkohol im Corianderöl ist die rechtsdrehende Modifikation des Linkslicareols aus dem Licariöl (vgl. **93**. I. 1024. 1068). Das Corianderöl läfst sich durch fraktionierte Destillation in drei Teile zerfällen. 1. Einen KW-stoff $C_{10}H_{16}$, K. 165—180°, stark nach Coriandersamen riechend. 2. Das Coriandrol oder Rechtslicareol, K. 92—93° unter 15,5 mm Druck, und 3. endlich einen bei 120° sd. Körper (unter 16 mm Druck), der O-haltig ist und später beschrieben werden soll. Das *Coriandrol* ist eine farblose Fl., deren Geruch verschieden von dem des Linkslicareols ist, deren sonstige physikalische Eigenschaften denen des Linkscareols aber sehr nahe stehen, wie folgende Tabelle zeigt:

	K.	D_0.	Indices.		Drehung.
			n_r	n_b	
Coriandrol	196—198°	0,8820	1,4641	1,4781	+15° 1′
Linkslicareol	198—200°	0,8819	1,4635	1,4775	−18° 21′

Auch in chemischer Beziehung ist die Ähnlichkeit grofs. Das Coriandrol giebt auch ein flüssiges Tetrabromid und durch gelinde Oxydation einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ und eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$, die beide inaktiv sind u. mit den gleichen Derivaten des Linkslicareols identisch zu sein scheinen. Die energische Oxydation des Coriandrols und

Licareols führt ebenfalls zu denselben Prodd. Die flüchtigen Säuren sind Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure, unter den nichtflüchtigen Säuren konnte Terebinsäure nachgewiesen werden. Dimethylbernsteinsäure war nicht vorhanden. Auch die Prodd., die durch trockenes HCl-Gas entstehen, sind in beiden Fällen dieselben (ein flüssiges Dichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$). Durch Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Coriandrol wie aus dem Licareol ein Rechtslimonen, außerdem entsteht der Essigsäureäther eines stereoisomeren Alkohols, dem Licarhodol entsprechend, und mit diesem, wie es scheint, identisch. (C. r. **116**. 1459—61. [19/6.].) SACHSSE.

Eugène Mesnard, *Neuer Apparat zur Best. der Geruchsintensität der Parfüme.* Vf. wendet zur Ausführung seiner Methode zwei Reagenzien an. Das erste ist Phosphor, dessen Phosphoreszenz im Dunklen bekanntlich durch gewisse äth. Öle (Terpentinöl, Citronenöl) verhindert wird. Das zweite Reagens ist Terpentinöl. Vf. hat sich überzeugt, daſs die Erscheinung der Auslöschung der Phosphoreszenz einem gewissen Gesetze folgt. Um den Phosphor in einem gegebenen Raum am Leuchten zu verhindern, muſs man ein um so gröſseres Luftvolum zuführen, je weniger dasselbe mit den Dämpfen von Riechstoffen beladen ist. Diese allgemeine Thatsache läſst sich durch eine einfache und regelmäſsige Kurve ausdrücken. Kennt man diese Kurve, so braucht man nur das Luftvolumen zu messen, das zur Extinktion der Phosphoreszenz nötig ist, um zu wissen, welche Menge Öl es enthält. Nehmen wir nun an, man lasse in einen gegebenen Rezipienten Luft treten, die mit einem unbekannten Parfüm und mit Dämpfen von Terpentinöl beladen ist, so kann man ein Gemisch herstellen, in welchem der Geruchssinn nur einen neutralen Geruch bemerkt, d. h. einen Geruch, bei dem man nur das Verhältnis der Öle in dem einen oder anderen Sinne zu ändern hat, um entweder das Parfüm oder das Terpentinöl zu riechen. Man kann dann annehmen, daſs die beiden Gerüche äquivalent sind, und man hat nur nötig, die Intensität des Terpentinöls mittels der Phosphoreszenz zu messen, um dadurch die Intensität des Parfüms selbst zu haben.

Vf. beschreibt nun einen Apparat, der zur Ausführung dieser Methode dienen soll, leider ohne eine Abbildung davon zu geben, wodurch die Beschreibung etwas unverständlich bleibt. Sollte der an sich ganz hübsche Gedanke, auf den Vf. seine Methode stützt, wirklich praktisch verwertbar sein, so wird Vf. dem Mangel seiner Beschreibung sicher bei einer anderen Gelegenheit abhelfen, wobei wir darauf zurückkommen werden. (C. r. **116**. 1461—64. [19/6.*].) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Hugo Zimmermann, *Vergleichende Untersuchungen über den Aschengehalt des Kernholzes und Splintes einiger Laubbäume.* Es wurde der Aschengehalt und in einigen Fällen auch der Gehalt an *Calciumcarbonat* in Mark, Kernholz und Splint von verschiedenen Arten Ulmus, Quercus, Salix, Populus, Alnus, Carpinus, Morus, Evonymus, Sambucus, Viburnum, Corylus, Rosa, Loranthus, Sorbus, Prunus, Cydonia und Fagus bestimmt, wobei auch auf den geologischen Untergrund Rücksicht genommen wurde. Eine bestimmte Beziehung des aus Granulit, Glimmerschiefer, Granitsyenit, Devonkalk, Konglomerat u. Sandstein des Rotliegenden u. Alluvium bestehenden Untergrundes zu dem Aschen- oder Kalkgehalt ergab sich nicht. Untersuchungen an einem Stammausschnitt der Rotbuche, an dem von innen nach auſsen fortschreitend 7 Aschenbestimmungen gemacht wurden, ergaben, daſs der Aschengehalt vom Mark gegen die Rinde zu abnimmt, und daſs der Kalkgehalt im ältesten Kernholz am stärksten ist und vom 45. bis zum 94. Jahresringe ganz fehlt; auch der Splint ist kalkfrei. Der Vf. schlieſst daraus, daſs die Ansicht von MOLISCH

falsch sei, wonach sich das Calciumcarbonat aus dem Saftstrom infolge der Verminderung des CO_2-Gehaltes durch Temperaturerhöhung ausscheidet; es ist vielmehr anzunehmen, dafs das Calciumcarbonat ursprünglich ein Sekretionsprod. sei, das dann durch Ankrystallisation aus dem Saftstrom gewachsen ist. (Z. angew. Ch. 1893. 426—30. 15/7. Mähr. Kromau.) BODLÄNDER.

Rudolf Weber, *Aschenanalysen von Holz und Rinden der Lärche, Weymouthkiefer, Espe und Hainbuche.* Die folgenden Zahlen sind auf 1000 Teile Trockensubstanz bezogen. I. Lärche, 80jährig, aus dem Spessart. II. Lärche, 45jährig, aus dem Muschelkalkgebiet. III. Weymouthkiefer, 66jährig, Buntsandsteinboden. IV. Espe, 40jährig, aus dem Spessart. V. Hainbuche, 82jährig, Granitboden.

		Reinasche.	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2
I	Kernholz	1,77	0,210	0,023	0,800	0,202	0,060	—	0,093	0,039	0,343
	Splintholz	2,70	0,707	0,027	0,770	0,293	0,164	—	0,341	0,121	0,277
	Bastschicht	28,93	3,284	0,009	20,739	1,418	0,379	0,594	2,245	0,272	—
	Borke	13,12	2,456	0,288	3,542	2,167	0,236	—	3,983	0,266	0,182
II	Kernholz	0,98	0,123	0,026	0,483	0,132	0,047	—	0,036	0,024	0,107
	Splintholz	2,29	0,645	0,050	0,895	0,182	0,095	—	0,276	0,025	0,113
	Bastschicht	41,18	10,850	1,920	22,810	1,790	0,140	—	3,280	0,390	—
III	Holz	1,04	0,273	0,028	0,309	0,163	0,050	0,026	0,052	0,046	0,093
	Rinde	3,46	0,789	0,058	0,871	0,319	0,166	0,075	0,459	0,254	0,251
IV	Holz	4,08	2,009	0,066	0,968	0,558	0,044	0,161	0,166	0,128	0,080
	Rinde	18,96	4,232	2,055	8,966	2,584	0,100	0,190	0,477	0,244	0,112
V	Holz mit Rinde	7,63	1,073	0,178	4,583	0,840	0,073	0,053	0,424	0,309	0,097

Vf. berechnet daraus den Mineralstoffgehalt in ein Festmeter Stammholz und vergleicht dann in dieser Beziehung verschiedene Holzarten. (Forstl. naturw. Zeitschr. 2. 209—19. Juni.) SACHSSE.

R. Weber, *Der Einfluſs der Samenproduktion der Buche auf die Mineralstoffmengen und den Stickstoff des Holzkörpers und der Rinde.* Bekanntlich trägt die Rotbuche nicht alljährlich, sondern nur in gewissen Zeitabständen Samen in gröfserer Menge. HARTIG (**89**. I. 293) erklärt diese Periodizität für eine Folge der allmählichen Ansammlung und Aufspeicherung von Reservestoffen (vorzugsweise Stärkemehl) im Parenchymgewebe des Holzes und den Markstrahlen. Da diese Unters. nur durch annähernde Schätzung der durch Jod gefärbten Stärkekörnchen geschehen konnte, so lag der Wunsch nahe, die ungleich schärfere chemische Analyse auf die Unters. derselben Buchenholzproben in Anwendung zu bringen und wenigstens die Veränderung an den Mengen der unverbrennlichen Mineralstoffe und des Stickstoffs durch vergleichende Analysen festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde im Spätherbste eine 150-jährige Samenbuche gefällt und aus 1,5 m, bezw. 5,5 und 10,7 m über dem Boden Querschnitte in Form von Scheiben entnommen, die zu den Unterss. HARTIG's und dann zu denen des Vfs. dienten. Dieser Stamm wurde dann in Vergleich gestellt mit einer vorher an derselben Stelle gefällten, gleichfalls 150-jährigen Buche von annähernd gleichen Dimensionen, die keinen Samen erzeugt hatte.

Vf. giebt nun seine Resultate zunächst in Prozenten der Kernasche, die dann auf 1000 Teile Holztrockensubstanz umgerechnet werden. In der Rinde sind in beiden Bäumen gerade gleiche Mengen (56,93‰) Kernasche enthalten, und auch die einzelnen Bestandteile zeigen keine erheblichen Unterschiede, mit Ausnahme der Magnesia, die in der Samenbuche nur 1,49 gegenüber 2,08 im Vergleichsbaume ausmacht. An Kali enthielt der Holzkörper:

In der Jahrringzone	150—120	120—190	90—60	60—30	30—0
Samenbuche . . .	1,14	1,37	1,74	1,67	—
Vergleichsbaum . .	0,76	0,72	1,34	1,66	1,53

Danach sind die peripherischen Zonen des Splints bei der Samenbuche erheblich reicher an Kali, was indes nach dem Vf. nicht die Folge der Kalizufuhr bei der Auflösung und dem Transport der Reservestärke ist, sondern sich aus den Wachstumserscheinungen des Baumes allein erklären läfst, indem die freiere Stellung der Baumkrone den Lichtungszuwachs begünstigte. Hinsichtlich des Kalkgehaltes ist der Unterschied zwischen der untersuchten Samenbuche und dem Vergleichsbaume unerheblich, hingegen zeigten sich im absoluten Magnesiagehalte namentlich in den äufseren Zonen sehr beträchtliche Unterschiede. Die Unterschiede in dem Phosphorsäure- und Schwefelsäuregehalt waren nur gering. Im ganzen glaubt Vf., dafs der Stickstoff derjenige Bestandteil des Holzes ist, der am meisten zur Ausbildung der Samen herangezogen wird, viel mehr als Phosphorsäure und Schwefelsäure, dagegen in analoger Weise wie die Magnesiasalze. (Forstl. naturw. Ztschr. **1**. 13—22. Januar 1892.) SACHSSE.

A. Marcacci, *Wirkung des Kohlenoxyds auf das Keimen.* Das Kohlenoxyd übt, ähnlich dem Chlf. und Ä., auf pflanzliche Samen eine konservierende, aufhaltende Wirkung aus, indem es nicht nur die erste Bewegung der Keimung des Embryos, sondern auch den Prozefs der Fäulnis und die Entwicklung von Mikroorganismen verhindert, weshalb man diese Verb. den Anaestheticis einreihen kann. Im Gegensatze hierzu vermag Wasserstoff, ein indifferentes Gas, den Fäulnisprozefs nicht zu verhindern. (Letzteres Resultat war von vornherein zu erwarten, da durch die Verdrängung der Luft durch Wasserstoff den anaëroben Mikroorganismen die besten Bedingungen zu ihrer Entwicklung gegeben werden. D. Ref.) (Arch. ital. de Biol. **19**. 140; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 169. 24/6.) PROSKAUER.

S. Bogdanoff, *Das Verhalten der keimenden Samen zum Wasser im allgemeinen und speziell zur Bodenfeuchtigkeit.* Vf. hat das Wasserbedürfnis einer grofsen Anzahl von Samen festgestellt und untersucht danach die Beziehungen der keimenden Samen zur Bodenfeuchtigkeit. (Landw. Vers.-Stat. **42**. 311—66. 23/6.) SACHSSE.

T. L. Phipson, *Vegetation in Wasserstoff.* Der Vf. nimmt in Übereinstimmung mit KOENE an, dafs in der archäischen Formation kein Sauerstoff in der Atmosphäre enthalten gewesen sei, weil in den Urgesteinen oxydierbare Substanzen vorhanden sind. Aller Sauerstoff sei durch das Wachstum von Pflanzen aus Kohlensäure gebildet worden. Der Vf. hat früher gezeigt, dafs Weiden und Hollunder in einer Kohlensäureatmosphäre nicht zunehmen. Versuche mit Poa, Myosotis, Antirrhinum und Convolvulus ergaben, dafs dieselben selbst wochenlang in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure Leben behielten, ohne indessen zu wachsen. In einem Gemisch von Luft mit 100 mal soviel CO_2, als die Atmosphäre enthielt, kamen die Pflanzen während der 6 Wochen betragenden Versuchsdauer gut fort. In einer Atmosphäre von Wasserstoff wurde das Wachstum von Convolvulus arvensis u. von Antirrhinum majus untersucht; als Nährlösung diente W., welches CO_2 und Nährsalze enthielt. Die Beleuchtung erfolgte durch zerstreutes Himmelslicht. In den ersten Tagen wurde nichts Auffallendes beobachtet. Später bleichten sich die Blätter etwas. Vom Beginn der zweiten Woche an trat eine Volumverminderung des Wasserstoffs ein, u. nach einem Monat waren 80% des Gases verschwunden. Der Rest bestand nicht aus Wasserstoff; ob er Sauerstoff enthielt, giebt der Vf. nicht an. Der Vf. nimmt an, dafs der von den Blättern abgegebene nascierende Sauerstoff den Wasserstoff oxydierte. Bemerkenswert ist, dafs die Blätter von Convolvulus arvensis in der Wasserstoffatmosphäre lebhaftes Wachstum zeigten. (Vgl. **33**. I. 771.) (Chem. News **67**. 303. 30/6.) BODLÄNDER.

Giulio Tolomei, *Einwirkung des Magnesiumlichtes auf die Entwicklung der Pflanzen.* Vf. zeigt, daſs das Magnesiumlicht stärker wirkt, als das elektrische Licht u. sich mehr dem Sonnenlichte nähert. (Staz. sperim. agric. ital. **34**. 377—86. April.) SACHSSE.

Edmond Gain, *Einfluſs der Feuchtigkeit auf die Entwicklung der Leguminosenknöllchen.* Durch Kulturen von Erbsen und Lupinen in einem trockenen und feucht gehaltenen Boden weist Vf. nach, daſs die Feuchtigkeit für die Entwicklung der Leguminosenknöllchen sehr förderlich ist. (C. r. **116**. 1394—97. [12/6.*].) SACHSSE.

R. Lépine und **Metroz**, *Über das Verschwinden des Zuckers im normalen und im diabetischen Blut.* LÉPINE und BARRAL haben festgestellt, daſs normales (defibriniertes) Blut bei 39° in einer Stunde ein gewisses Quantum seines Zuckers verliert, daſs dagegen der Verlust an Zucker, den diabetisches Blut unter denselben Bedingungen erleidet, derartig schwankt, daſs bisher eine Entscheidung darüber noch nicht hat getroffen werden können, ob die Fähigkeit, Zucker zu vernichten, im diabetischen Blute vermehrt oder vermindert ist. M. KRAUS, welcher sich auf ein von SCHMIDT aufgestelltes Gesetz stützt, glaubt, daſs die Menge des verschwundenen Zuckers lediglich von der Energie des löslichen Fermentes abhängt; einer der Vf. dagegen verteidigt von jeher die Ansicht, daſs nicht nur diese Energie, sondern auch die Menge des vorhandenen Zuckers jene Zahl bestimmen. Zur Entscheidung dieser Fragen haben Vf. gleiche Mengen normalen Blutes von fünf Hunden mit verschiedenen gewogenen Mengen reiner Glucose versetzt und die Zuckerverluste bestimmt. Aus den Versuchsresultaten geht hervor, daſs erstens der Zuckerverlust nicht unabhängig ist von der Menge des vorhandenen Zuckers, also nicht allein bestimmt wird von der Energie des Fermentes, und daſs ferner die Fähigkeit, Zucker zu vernichten, im diabetischen Blute niemals vermehrt, sondern stets vermindert ist. (C. r. **117**. 154—57. [17/7.*].) FROMM.

A. Kossel, *Neuere Untersuchungen über die Blutgerinnung.* Seitdem in den letzten Jahren das Blut und die Lymphe als Sitz immunisierender Kräfte und als Angriffspunkte für die Therapie die Aufmerksamkeit der Pathologen auf sich lenken, haben auch die chemischen Forschungen über die Natur des Blutplasmas und der Leukocyten einen Aufschwung genommen. Die über die Gerinnung des Blutes fortgesetzten Unterss. haben ergeben, daſs die Analyse dieses Vorganges mehr bedeutet, als die Erkenntnis einer einzelnen postmortalen Erscheinung, und daſs ihr Studium auch einen Einblick in gewisse Lebensvorgänge gewährt. Es zeigen sich im Blutplasma Übergänge der einen Eiweiſsart in die andere, fermentativ wirkende Substanzen erscheinen und verschwinden unter dem Einflusse gewisser den Zellen entstammender Stoffe u. dgl. m. Vf. resumiert den Inhalt mehrerer neuerer Arbeiten u. zunächst des Werkes von ALEXANDER SCHMIDT (Zur Blutlehre, Leipzig 1892).

Nach SCHMIDT beruht die Blutgerinnung darauf, daſs ein im Blutplasma vorhandener Eiweiſskörper, das *Fibrinogen*, durch ein Ferment, das *Thrombin*, in Fibrin übergeführt wird. Hierbei soll ein zweiter Eiweiſskörper, das *Paraglobulin*, mitwirken. Bei der Blutgerinnung findet ein Zerfall der Leukocyten statt; das Thrombin ententwickelt sich unter dem Einflusse gewisser, den Zellen entstammender Stoffe, der *zymoplastischen Substanzen*, aus einer unwirksamen Vorstufe, dem gleichfalls in den Zellen enthaltenen *Prothrombin*. Die Zellen enthalten folgende für die Blutgerinnung in Betracht kommenden Substanzen: a. die in A. l. Stoffe, darunter die zymoplastischen Substanzen; b. einen in W. l. Eiweiſsstoff, das *Cytoglobin;* c. einen in W. unl., aber in NaCl-Lsg. l. Bestandteil; d. einen unl. Rest, das *Cytin*. Die Wirkung der zymoplastischen Substanzen auf prothrombinhaltige Fll. wird durch Erhitzen dieser Substanzen auf 100° nicht beeinträchtigt, während das Thrombin als Ferment durch Siedehitze zerstört wird. Das Cytoglobin gewinnt man durch Extraktion des Zellen-

breies (Lymphdrüsenzellen, Milzzellen, Leberzellen, Leukocyten etc.) zunächst mit Ä. und dann mit Ä., Trocknen der M. und Auslaugen derselben durch W. Aus der filtrierten und eingeengten Fl. fällt A. die Substanz. Wenn die wss. Lsg. des Cytoglobins mit Essigsäure gefällt wird, so bildet sich das *Präglobulin*, das nach SCHMIDT in W. unl. sein soll. Beide Substanzen sind phosphorhaltig. Die roten Blutkörperchen der Säugetiere enthalten kein Cytoglobin, wohl aber die der Vögel. Das Cytin wird durch Natriumcarbonat in Cytoglobin umgewandelt, letzteres und das Präglobulin gehen im Blutserum in Paraglobulin über. Dieses soll dann weiterhin in Fibrinogen sich verwandeln, so dafs man folgende Reihe erhält: Cytin, Cytoglobin, Präglobulin, Paraglobulin, Fibrinogen, l. Zwischenprod., Fibrin.

LILIENFELD (**92.** II. 82. 83) hat für die Erkenntnis der chemischen Vorgänge der Blutgerinnung wesentlich neue Gesichtspunkte gebracht. Das von diesem hergestellte *Leukonucleïn* ruft wie das Thrombin SCHMIDT's die Faserstoffgerinnung hervor. In entgegengesetztem Sinne wirkt das Histon. Die gerinnungserregende und -hemmende Substanz der Zellen sind also zu einem Atomkomplex, dem Nucleohiston, zusammengefügt, und dieses bewirkt, in die Blutbahn gebracht, ausgedehnte Thrombose in den Gefäfsen und Ungerinnbarkeit des aus der Ader gelassenen Blutes. Auch in dem sogen. *„Gewebsfibrinogen"* von WOOLDRIDGE ist das Nucleohiston enthalten.

Die Unterss. von WRIGHT (Lancet 1892. 27/2. und 5/3.) bilden eine Fortsetzung der Verss. von WOOLDRIDGE und eine Bestätigung der Beobachtungen von LILIENFELD, ohne die Verb. des Nucleïns mit albumoseartigen Körpern in dem Gewebsfibrinogen zu vermuten. WRIGHT beschreibt die nach Injektion des letzteren auftretenden Erscheinungen, erwähnt das Vorkommen von Albumose im Harn hierbei und bringt hiermit die Peptonurie bei Pneumonie, Eiterresorption, pyämischen Prozessen etc. in Beziehung, wobei Zers. von Leukocyten und Freiwerden von Nucleohiston aus untergegangenen, zelligen Elementen vorkommt. Andererseits weist derselbe auf die vermehrte Harnsäurebildung hin, welche mit dem Zerfall zelliger Elemente Hand in Hand geht. Diese Erscheinung beruht auf der von A. KOSSEL nachgewiesenen Thatsache, dafs die Nucleïne bei ihrer Zers. Basen der Harnsäuregruppe liefern, deren Atomkomplex wahrscheinlich unter gewissen im Organismus realisierten Verhältnissen in die ihnen nahe verwandte Harnsäure übergeht.

An diese Unterss. schliefsen sich diejenigen von PEKELHARING an, über welche (**92.** II. 335. 1022) referiert worden ist. (Berl. klin. Wochschr. 1893. Nr. 21; Sep. v. Vf. Berlin.) PROSKAUER.

Arthur Heffter, *Die Chemie der quergestreiften Muskeln mit Berücksichtigung der Totenstarre und einiger Vergiftungen.* Nach DU BOIS-REYMOND's Lehre von der neutralen und sogar alkal. Rk. des ruhenden Muskels gegenüber der sauren des tetanisierten und starren Muskels hatte sich die Anschauung gebildet, dafs die Säurebildung im Muskel nur eine Funktion der Thätigkeit und des Absterbens sei, nicht aber im ruhenden Zustande stattfinde. Vf. weist nach, dafs der alkoh. Auszug des frischen, ruhenden Muskels von Katze u. Frosch sauer reagiert, und dafs die Acidität für Phenolphtaleïn ungefähr doppelt so grofs wie die für Rosolsäure ist. Bei der Totenstarre erfährt die Acidität für beide Indikatoren eine geringe, aber regelmäfsige Zunahme. Die Menge des alkoh. Extraktes wird vermehrt. Die im frischen Muskel vorhandene, gegen Rosolsäure und Phenolphtaleïn sauer reagierende Substanz ist Milchsäure, von der ein kleiner Teil im freien Zustande vorkommt, während die Hauptmenge in Form von Salzen auftritt. Bei der Totenstarre tritt keine Vermehrung der Milchsäure ein, weder der freien, noch der gebundenen. Die Milchsäurebildung findet also nur im lebenden Muskel statt. Bei hungernden Tieren nimmt die freie und gebundene Milchsäure im Muskel sehr bedeutend ab, obgleich aber bei der

einen Vers. das Hungern bis zur äußersten Grenze ausgedehnt wurde, war doch die Milchsäure nicht völlig verschwunden.

Durch Tetanus erzeugende Gifte (Strychnin, Cinchonin) wird die freie und die gesamte Milchsäure auf eine fast ebenso niedrige Stufe herabgedrückt wie bei dem Hunger. Eine entsprechende Verminderung hat auch der Aschengehalt des alkoh. Auszugs erfahren. Durch Kohlenoxydvergiftung, direkte Beeinträchtigung der zelligen Elemente (Phosphor) und Aufhebung des chemischen Tonus (Curarin) wird eine Verminderung der Milchsäure im Muskel bewirkt, und zwar werden freie und gebundene Milchsäure vermindert. Es ist vorläufig nicht nachzuweisen, ob es sich hierbei bloſs um eine vermehrte Abgabe von Milchsäure an das Blut oder um eine verringerte, bez. aufgehobene Bildung im Muskel handelt. Bezüglich des Arseniks ist eine Wirkung auf den Milchsäuregehalt des Muskels nicht sicher festzustellen gewesen. (Arch. ex. Pathol. und Pharmak. **31**. 225—80. Leipzig. Pharmakol. Inst. Sep. v. Vf.)

SACHSSE.

A. H. Church, *Turacin, ein merkwürdiger tierischer, kupferhaltiger Farbstoff.* (Vgl. **92**. II. 88.) Die Ggw. von Spuren Kupfer kann in der hauptsächlichen Nahrung der Tourakos, den Bananen, nachgewiesen werden. Die Federn eines Tieres enthalten ca. 2 Grains *Turacin* (= 0,1296 g) entsprechend 0,14 Grains (= 0,0091 g) metallischen Kupfers. Im Blut und den Geweben der Tiere fand der Vf. nur schwache Spuren Kupfer, so daſs man annehmen muſs, daſs außerhalb der jährlich einmal stattfindenden Mauserung kein Kupfer aus der Nahrung aufgenommen wird. Die nur in Afrika vorkommende Familie der Musophagiden, zu welchen Turacus gehört, steht der Familie des Kukuks nahe. Von den sechs Gattungen mit 25 Arten der Musophagiden enthalten nur drei Gattungen mit 18 Arten Turacin. Kein Turacin enthalten von den Musophagiden die Gattungen Corythaola, Schizorhis und Gymnoschizorhis; zwei Arten von Schizorhis, S. africana und S. zonura, haben an denjenigen Stellen der Federn, die bei den Turacin führenden Vögeln durch das Turacin rot gefärbt sind, weiſse Flecke. Die Arten, die Turacin enthalten, bewohnen dieselben Gegenden wie diejenigen Musophagiden, die von Turacin frei sind. Bei allen Turacin-Vögeln kommt dieser Farbstoff nur an den rotgefärbten Stellen der Federn vor, die übrigen sind von Turacin und auch von Kupfer frei. Das Turacin ist gleichmäſsig in dem Bart, dem Schaft und den Fäserchen der gefärbten Stellen verteilt und nicht in Körnchen lokalisiert. In einigen Arten von Turacus und Gallivex hat KRUKENBERG einen grünen Farbstoff, das *Turacoverdin*, nachgewiesen, und dieses ist wahrscheinlich identisch mit dem Farbstoff, in welchen Turacin an feuchter Luft oder beim Erhitzen mit Alkali übergeht.

Das Turacin ist in W. l.; es ist ein Kolloid und quillt mit der 600fachen Menge W. zu einer festen M. auf. Durch geringe Mengen von Salzen wird es aus seinen wss. Lgg. gefällt. Bis jetzt ist aufser dem Turacin nur eine Kupfer enthaltende Verb. aus dem Tierreiche isoliert worden, der von FREDERICQ *Hämocyanin* genannte Körper, der sich in gewissen Gattungen der Krustaceen, Arachniden, Gastropoden und Cephalopoden findet und nicht wie das Turacin zum Schmuck, sondern respiratorischen Zwecken zu dienen scheint. (Royal Institution of Gr. Britain [17/2.*] Chem. News **68**. 32—34. 21/7.)

BODLÄNDER.

Hermann Strauss, *Über das Vorkommen von Ammoniak im Mageninhalt und die Beeinflussung der neueren Salzsäurebestimmungsmethoden durch dasselbe.* Vf. prüfte die Angaben ROSENHEIM's (**92**. II. 749) nach; das Verf. war mit geringen Abänderungen das von ROSENHEIM benutzte. Der eine Stunde nach der Einnahme des EWALD'schen Probefrühstücks exprimierte Mageninhalt wurde filtriert, das Filtrat angesäuert, aufgekocht, wieder filtriert und dieses Filtrat mit Tannin gefällt. Aus der Fl. wurde das Tannin durch Bleiacetat und der Überschuſs des letzteren aus dem

Filtrate durch H_2S entfernt. Nach Vertreibung des H_2S konnte das Ammoniak mittels der SCHLÖSING'schen Methode ermittelt werden. Vf. konnte sich von der Richtigkeit der ROSENHEIM'schen Befunde überzeugen.

Die einzige Chlorbestimmung des Mageninhaltes, die durch die Ggw. von Chlorammonium nicht beeinflufst wird, ist diejenige von LEO: Verwandlung der freien u. gebundenen Salzsäure durch $CaCO_3$ in $CaCl_2$, während die sauren Phosphate dadurch nicht zersetzt werden, u. Bestimmung der Acidität vor u. nach der Behandlung mit $CaCO_3$. Bei streng wissenschaftlichen Unterss. darüber, ob der Magen bei mangelnder freier Salzsäure überhaupt Salzsäure absondert, benutzt Vf. mit Vorteil die SALKOWSKI'sche Modifikation des SJÖQUIST'schen Verfs.: Glühen mit $BaCO_3$ und Ermittlung des gebildeten $BaCl_2$.

Die Frage nach dem Vorkommen des NH_3 im Mageninhalte müfste nach den darüber gemachten Erfahrungen dahin entschieden werden, dafs dasselbe jedenfalls ein wechselndes u., wie es scheint, gerade bei subaciden Magensäften weniger häufiges ist. (Berl. klin. Wochschr. **30**. 398—402. Berlin. Augusta-Hosp.) PROSKAUER.

Felix von Szontagh, *Nucleïngehalt der Frauen- und Kuhmilch.* Den Phosphorgehalt des Caseïns hat Vf. zu 0,87% gefunden und nicht zu 6,87%, wie irrtümlich in einer deutschen Bearbeitung von Vfs. Abhandlung angegeben wurde. (Diese Zahl ist in unser Referat über Vfs. Arbeit, **93**. I. 985, nicht aufgenommen worden.) Vf. glaubt, zu der Annahme berechtigt zu sein, dafs das Nucleïn des Caseïns bei fortgesetzter Behandlung mit künstlichem Magensafte gespalten wird, u. zwar aus dem Grunde, weil sehr bedeutende Gewichtsverluste stattfinden, und weil selbst das mit Verdauungsflüssigkeit noch nicht behandelte Caseïn beim Erwärmen mit gewöhnlicher verd. HCl nur ganz unbedeutende Spuren von Phosphorsäure giebt, während die Phosphorsäurereaktion nach Einw. der Verdauungsflüssigkeit eine recht intensive wird. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1893. 419—20. 24/6.) SACHSSE.

Julius Pohl, *Die Oxydation des Methyl- und Äthylalkohols im Tierkörper.* Die Vergiftungserscheinungen des Methylalkohols sind in gewissen Einzelheiten von denen des Äthylalkohols verschieden. Reicht man einem kräftigen Hunde genügende Mengen Methylalkohol, so bemerkt man zunächst zunehmenden Bewegungstrieb, der sich bis zum Taumel steigert, dann wird das Tier schlafsüchtig und verfällt in stundenlang andauernden Schlaf. Während aber bei dem Äthylalkohol das Tier nach mehrstündigem Schlaf anscheinend normal erwacht, dauert beim Methylalkohol der Schlaf mit kurzen Unterbrechungen noch am nächsten Tage an, ja selbst am zweitnächsten Tage ist das Tier bewegungsunlustig, träge und schlafsüchtig und verweigert die Nahrungsaufnahme; gewöhnlich zeigt es erst am dritten oder vierten Tage nach der Alkoholzufuhr seine gewöhnliche Munterkeit. War die Dosis grofs genug, oder hatte das Tier wenige Tage vorher bereits Methylalkohol bekommen, so liefs sich oft zunehmende Somnolenz beobachten, bis das Tier am dritten oder vierten Tage an Respirationslähmung zu Grunde ging.

Die chronische Methylalkoholvergiftung ist ebenfalls von der chronischen Vergiftung mit Äthylalkohol und den übrigen Alkoholen scharf unterschieden. Man kann Hunde Monate, ja fast ein Jahr hindurch ohne Schaden mit Äthyl-, Isobutyl- oder Amylalkohol füttern, dagegen gelingt es niemals, Hunde bei Zufuhr von Methylalkohol, wenn die Dosen auch nicht gröfser als 15—20 ccm und in zweitägigen Zwischenräumen gegeben waren, länger als wenige Wochen am Leben zu erhalten. Die Tiere lagen gewöhnlich tagelang comatös da, erwachten kaum aus dem Schlafzustand, frafsen nicht u. gingen, auch wenn man die Alkoholzufuhr abbrach, zu Grunde.

Als Prod. des in den Körper aufgenommenen Methylalkohols erscheint im Harne Ameisensäure. Die Ausscheidung derselben erreicht aber erst am dritten oder vierten Tage nach der Vergiftung das Maximum. Diese protrahierte Ausscheidung ist nicht

auf eine Zurückhaltung des bereits gebildeten Formiats zu beziehen, sondern kann auf einem längeren Verweilen des Methylalkohols selbst oder weiterer unbekannter Umwandlungsprodd. desselben im Tierkörper beruhen. Die physiologische Wirkung des Formaldehyds, die sich als sehr stark lokale u. allgemeine Reizwirkung darstellt, widerspricht der Vermutung, daſs bei der Oxydation des Methylalkohols jemals beträchtliche Mengen Formaldehyd auftreten. Wie der Methylalkohol, gehen auch Ester desselben, Methylamin, Oxymethansulfosäure, Formaldehyd, zum Teil in Ameisensäure über. Da nach Äthylalkohol, Aceton u. anderen Derivaten der Fettreihe keine Ameisensäure auftritt, so ist die Bildung eines der genannten oder eines analogen Methylderivates als Zwischenprod. der normalen Oxydation nicht anzunehmen. Auch die überlebenden Einzelorgane des Tierkörpers besitzen teilweise die Fähigkeit, Methylalkohol, in erhöhtem Maſse aber Formaldehyd, zu oxydieren. In dieser Beziehung erweist sich namentlich die Leber der Warmblüter als wirksam. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **31**. 281—302. Prag.) SACHSSE.

B. N. Vassiliew, *Beitrag zur Physiologie und Pharmakologie der pankreatischen Drüse.* Um Geschöpfe, welche eine permanente Fistel haben, am Leben zu erhalten, darf man ihnen nicht Fleisch geben während der der Operation folgenden Zeit, sondern darf sie nur ernähren mit Brot, Milch, Milchprodukten. Aufserdem muſs man die Nahrung in einer gewissen Periode einschränken, um Dyspepsie zu vermeiden.

Das fermentative Vermögen des Pankreassaftes (bezüglich der Wirkung auf Albumine und stärkehaltige Stoffe) hängt ab von der Art der Nahrung. Die Fleischnahrung vermehrt das fermentative Vermögen den Albuminkörpern gegenüber und vermindert es gegenüber den Amylaceen. Milch- und Brotdiät bringt den entgegengesetzten Effekt hervor. Der Grad und die Art des Wechsels der fermentativen Kraft ist unter dem Einfluſs der verschiedenen Arten von Nahrungsmitteln bei den verschiedenen Tierspezies verändert. (Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. **2**. 219—43.) PROSKAUER.

E. Ziemke, *Über den Einfluſs der Salzsäure des Magensaftes auf die Fäulnisvorgänge im Darm.* Fütterungsversuche an Hunden mit kochsalzfreier Nahrung ergaben, daſs bei Herabsetzung, resp. gänzlichem Mangel der Salzsäure im Magen die Ätherschwefelsäuren im Harn eine nicht unerhebliche Zunahme erfahren. Hieraus kann man schlieſsen, da die Ätherschwefelsäuren als Indikator für die Darmfäulnis betrachtet werden müssen, daſs die Steigerung dieser Zersetzungsprozesse im Verdauungskanal durch den Mangel an desinfizierend wirkender Salzsäure verursacht ist. (Diss. Halle 1893; Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 675.) PROSK.

R. W. Raudnitz, *Die Resorption alkalischer Erden im Verdauungstrakt.* Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daſs in beiderseis abgebundene Abschnitte des Verdauungsschlauches von Hunden bestimmte Mengen von Strontium- oder Calciumsalzen gebracht und das Tier nach 6—24 Stunden, am häufigsten nach acht Stunden, getötet wurde. Dann wurde verascht und die Menge des betreffenden Erdalkalis bestimmt. Die Verss. mit Calciumsalzen unterliegen natürlich einer sich aus dem Kalkgehalte der Gewebe und Sekrete ergebenden Schwierigkeit. Alle Kalkbestimmungen lassen den Einwand zu, daſs ein gröſserer oder kleinerer Teil des gefundenen Kalkes aus dieser Quelle stammt, während die Strontiumbestimmungen nach dieser Seite keinen Einwurf gestatten. Vff. hat daher die Sr-Versuche zuerst ausgeführt und dann die Ca-Verss. folgen lassen. Da die Sr-Salze vom Darme aus ebenso ungiftig sind, wie die Ca-Salze, auch die Löslichkeit beider Salze sehr ähnliche Verhältnisse aufweist, so war eine grundsätzliche Übereinstimmung beider Versuchsreihen zu erwarten, wie sich in der That auch herausstellte. Wir können uns daher auch hier auf die kurze Mitteilung der Resultate mit Ca-Salzen beschränken. Die Resorption gelöster Ca-Salze findet vorwiegend im Darme, u. zwar hauptsächlich

im Anfangsteile des Duodenums statt. Die Resorption des Carbonat
selben Stelle, ist aber an die vorgängige Lsg. in der HCl des Mage
gesehen von jener geringen Menge, die der Löslichkeit des Carbona
säften entspricht. Die Resorption des neutralen Kalkphosphats lä
Abhängigkeit von der Lsg. im sauren Magensafte nicht erkennen. (A
u. Pharmak. **31**. 342—55. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutschen Univ

L. v. Rekowski, *Über die physiologische Wirkung des Methyln*
Einatmung von Methylmerkaptan bewirkt eine Irritation der respirat
Die Atmung der Versuchstiere wird sehr beschleunigt, und diese ge
sobald sich das Gas im Blute angehäuft hat. Die peripherischen
Muskeln sind während der Wirkung des Giftes nicht betroffen.
achtungen macht man bei Einverleibung des Methylmerkaptans per
Im Harn der mit dem Merkaptan getöteten Kaninchen betrug de
Schwefel 40 % von dem Gesamtschwefelgehalt; nach Salkowski
normalen Tiere 16,3% betragen. Der Harn roch schwach nach M
aber er hatte nicht den charakteristischen Geruch, wie nach Sparg
Das Blut hatte keine besondere Veränderung erlitten. Leitet man
durch eine verd. Hämoglobinlsg., so erhält man das Spektrum des re
globins, und dieses geht mit Luft in Berührung sofort in dasjenige
(Arch. Sc. biolog. St. Pétersb. **2**. 205—17.)

W. v. Sobieranski, *Die Resorption der Vaseline von der Haut
sale im Organismus.* Während der Durchtritt von Gasen und Dä
unverletzte Haut als sichergestellt betrachtet werden kann, ist die
Durchlässigkeit der Haut für flüssige und feste, in Lsg. gebrachte od
Stoffe noch immer nicht entschieden. Vf. benutzte zu seinen Un
andere Autoren Salbenmischungen, sondern reine Vaseline, die be
ist, weil sie relativ ungiftig ist, so daſs erwartet werden durfte, sie we
Resorption im Organismus unverändert wieder aufzufinden sein. Zu
dienten Hunde und Kaninchen, deren Rücken- oder Bauchhaut in e
von 110—160 qcm geschoren und dann längere Zeit hindurch täglic
leichten Fingerdruck mit Vaseline eingerieben wurde. Nach Been
reibungen wurden die Organe der Tiere auf Vaseline verarbeitet.

Nach den Einreibungen nehmen die Kaninchen trotz reichlich
groſser Freſslust meist sehr schnell ab und gingen dann zu Grund
der Unters. der Organe der getöteten oder verendeten Kaninchen un
Beweis, daſs die Vaseline in den Körper gelangt. Es sind wahrs
lebendem Epithel versehenen Talgdrüsen, welche die Aufnahme bev
die Vaseline durch Druck u. Massage in sie hineingelangt ist. Die
der Versuchstiere wiedergewonnenen Vaselinemengen waren aufsero
so daſs es sehr wahrscheinlich wird, daſs ein groſser Teil der Vaselin
zerstört wird. Bei Hunden wurde weder Abmagerung, noch sonst etw
als Folge der Vaselineresorption beobachtet. (Arch. exp. Pathol. u
329—42. Marburg.)

Agrikulturchemie.

Adolph Frank, *Zur Geschichte der Kalidüngerfabrikation in*
Vf. hat schon 1860 darauf aufmerksam gemacht, daſs die Verwertu
salze für die Landwirtschaft nur bei Entfernung der Hauptmenge
siums möglich sei. 1862 wurde ein von dem Vf. bei der Konzentr

kaliumlaugen erhaltenes von Chlormagnesium freies Salz, welches Kaliumsulfat, Chlorkalium, Magnesiumsulfat u. Chlornatrium enthielt, in die Landwirtschaft eingeführt. Dies hebt der Vf. zur Wahrung seiner Verdienste gegenüber den von JONES vor kurzem gemachten Angaben hervor. Ein Brief LIEBIG's an den Vf. vom Jahre 1865, welcher die Richtigkeit der Anschauungen des Vfs. über den Wert der Chlorkaliumdüngung anerkennt, wird mitgeteilt. (Z. angew. Ch. 1893. 325—26. 1/6.) BODL.

C. Dehlinger, *Viehlose Gründüngungswirtschaft auf schweren Boden.* Vf. zeigt an dem Beispiele seiner eignen Wirtschaft, daſs die Gründüngung sich beim Zuckerrübenbau vorzüglich lohne und einer groſsen Verbreitung sicher sei, auch den Getreidebau günstig beeinflusse. (Deutsche landw. Presse **19**; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 451—55. Juli.) SACHSSE.

J. H. Vogel, *Die Wichtigkeit der Stallmistpflege und deren zweckmäſsigste Ausführung.* Vf. unterscheidet mechanische und chemische Hilfsmittel. Die mechanischen Hilfsmittel sind die wichtigsten, die chemischen sollen nur zur Unterstützung dienen. Bezüglich der mechanischen Hilfsmittel giebt Vf. die bekannten Vorschriften, das Ablaufen der flüssigen Teile von Stallmist zu verhindern und für eine gute und zweckmäſsige Lagerung des Mistes zu sorgen. Die Wirkung der mechanischen Hilfsmittel ist vielfach überschätzt worden. Bei genauer Befolgung der mechanischen Hilfsmittel wird man schwerlich mehr als 20% N selbst bei längerem Lagern aus dem Dünger entweichen sehen, bei guten Einrichtungen wird es möglich sein, mit Hilfe chemischer Konservierungsmittel diese Verluste bis auf 5—10%, also um 10—15% zu verringern. Immerhin ist das hinreichend, um die Anwendung chemischer Mittel zu lohnen.

Die Hauptmittel zur Konservierung sind Kalirohsalze und Gipspräparate, die in ihrer Wirkung grundverschieden sind, so daſs das eine gerade das Gegenteil von dem bewirkt, was das andere zur Folge hat. Kalisalze schränken die Zers. ein, Gipspräparate beschleunigen dieselbe, sorgen aber gleichzeitig für eine Bindung des auf diese Weise mehr erzeugten Ammoniaks. In allen Wirtschaften, deren Böden Kalizufuhr verlangen, sind entweder Kalirohsalze zur Konservierung anzuwenden oder Gipspräparate in Verb. mit Kalisalzen. Für die Gipspräparate bleiben also nur die Wirtschaften übrig, bei denen eine Kalizufuhr entschieden unzweckmäſsig ist. Ob dann Gipspräparate angewendet werden sollen, richtet sich nach den Transportkosten, worüber Vf. eine Berechnung giebt. Derselbe bespricht dann die Art der Anwendung chemischer Konservierungsmittel und die Behandlung des Düngers auf dem Felde. Der Dünger sollte sofort nach dem Ausfahren auf dem Acker ausgebreitet und unmittelbar darauf untergepflügt werden.

Augenscheinlich ist es nicht angebracht, die Zers. des Stallmistes ganz zu unterdrücken, der Stallmist soll eben beim Unterpflügen schon bis zu einem gewissen Grade verrottet sein. Über $^3/_4$ kg Kainit oder Karnallit pro Tag und Stück Groſsvieh wird deshalb zweckmäſsig nicht hinausgegangen. (Deutsche landw. Rundschau **3**; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 456—61. Juli.) SACHSSE.

M. Fleischer, *Versuche der Moorversuchsstation auf den bremischen Mooren im Jahre 1891.* Die Witterung war im allgemeinen den Verss. nicht günstig, wenn trotzdem die Ernteresultate keine ganz ungünstigen waren, so spricht diese Ursache wiederum dafür, daſs ein gut entwässerter Hochmoorboden gegen die Unbilden der Witterung weit weniger empfindlich ist als die meisten Mineralböden. Nach dem Ausfall der Verss. ist es, entgegen früheren Anschauungen, nicht rätlich, den Hochmoorboden ausschlieſslich nach Kalkzufuhr mit Kunstdünger zu düngen. Durch die Kalkzufuhr nimmt die Mächtigkeit der Kulturschicht stetig ab, wenn sie nicht durch Aufpflügen des darunter lagernden Moostorfes alljährlich verstärkt wird. Dann scheinen die Düngesalze, besonders der Kainit, bei wiederholter Anwendung eine

ungünstige Wirkung auf die CO_2-Bildung und Nitrifikation auszuüben
Humussäure des Hochmoorbodens werden ferner die Sulfate und
setzt, so dafs freie Schwefelsäure und Salzsäure entstehen, die zum T
vorhandenen Kalk gebunden oder in den Untergrund gewaschen werde
sich aber genügende Mengen in der Kulturschicht anhäufen können,
tation zu schädigen. Jedenfalls ist danach zu streben, dafs mit Hil
düngers in den ersten Jahren zunächst hohe Erträge erzielt und ein Wir
auf dem Hochmoor überhaupt ermöglicht wird, in dieser Zeit jedoch di
erzeugung beginnt, so dafs in den folgenden Jahren neben Stalldünger
zur Verwendung kommt. Wahrscheinlich kann durch den Anbau d
düngungspflanzen der Stalldünger teilweise ersetzt werden.

Die Kolonien, denen die Verwendung von gröfseren Mengen Schlic
besitzen damit ein Mittel, an Stallmist und Kunstdünger zu sparen, fe
Einrichtung von Futterflächen durch Seeschlick und damit die Gewinn
mist in hohem Grade erleichtert. Aufserordentlich wichtig für die Er
Düngerkosten ist eine richtige Fruchtfolge.

Ausführlich berichtet Vf. ferner über Anbauversuche mit versc
Mineralböden ertragsreichen, bis jetzt auf Hochmoorböden nicht heimi
spielarten im Vergleich mit dem Moorroggen. Der Moorroggen liefer
Bodenverhältnissen sehr zufriedenstellende Erträge, bei den übrigen
ausnahmslos ein grofser Einfluſs der Saatzeit hervor, derart, dafs die E
gesäetem Roggen stets, und zwar bedeutend höher sind als bei spät ge

Eine gleich grofse Wichtigkeit hat die Frage, welche Gras- un
mischungen für die Ansaat von Moorwiesen am besten sind. Durch
Analyse wurden auffallende Beziehungen zwischen Düngung und
geernteten Futtermenge festgestellt. Eine Wiese hatte geliefert:

bei ausschliefslicher Düngung mit Phosphaten pro Hektar ca. 1
bei gleichzeitiger Zufuhr von wenig Kainit . . . . . „ 2
bei gleichzeitiger Zufuhr von viel Kainit. . . . . „ 4

Dabei war der Gehalt des Futters an wertvollsten Futterpflanzen
ersten Schnitt von 3 auf 10 auf 27%, im zweiten von 10 auf 20 auf
Die Sauergräser waren dagegen infolge obiger Düngung von 19% auf
gegangen. (Protokoll der 27. Sitzg. der Central-Moorkommission, 1
Berlin 1892; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 443—48. Juli.)

Salfeld, *Versuche der Moorversuchsstation auf den Mooren im En*
selben bestanden vorzugsweise in der Einrichtung und Fortführung von
und in der Anlage von Wechsel- und Dauerwiesen. Vf. berichtet soda
versuche bei Hülsenfrüchten (Pferdebohnen, gemischt mit grauen Erb
moor. Die Impfversuche mit Seeschlick und Lupinensand blieben v
die Verss. mit Erbsensand hatten deutliche Wirkung. Vergleichende V
gut (Roggen wie Kartoffeln) von allem, mit Stallmist gedüngtem L
schliefslich mit Kunstdünger gedüngten Flächen ergaben, dafs das
genannten Flächen genommene erheblich geringere Erträge liefert. Die mit
besonders Kainit, gedüngten Flächen sind feuchter und kälter, als die m
versehenen, auf diesen geht der Roggen früher auf. Das Saatkorn von
flächen erbt die Eigenschaft einer langsamen Entwicklung und wird
günstigen Jahren weniger geeignet sein als solches von Stallmistfelder
der 27. Sitzg. der Central-Moorkommission, 11. u. 12. Febr. 1892; Br
Agrik.-Chem. **22**. 448—49. Juli.)

Br. Tacke, *Die Thätigkeit im Laboratorium der Moorversuchsstati*

durch Brandkultur genützte Hochmoorboden hat ein stärkeres Phosphorsäurebedürfnis als der gebrannte Boden. Daraus läfst sich vermuten, dafs die Phosphorsäure in dem nicht gebrannten Boden in einer organischen, von den Pflanzen nicht aufnehmbaren Verb. vorhanden ist, die erst nach ihrer Zerstörung durch das Brennen die Phosphorsäure in assimilierbarer Form dem Boden hinterläfst. Die Thätigkeit der Station war namentlich auf Aufsuchung von Methoden zur Trennung beider Formen der Phosphors. gerichtet. Unterss. über den N u. seine Formen im Moorboden wurden in der Absicht hergestellt, dadurch über das verschiedene Verhalten des N des Hochmoorbodens im Vergleich mit dem des Niederungsmoores bei der Pflanzenernährung Aufschlufs zu erlangen. Im Anschlufs an diese Fragen wurden Unterss. über den Vertorfungsprozefs ausgeführt. (Protokoll der 27. Sitzg. der Central-Moorkommission, 11. u. 12. Febr. 1892; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 449—51. Juli.) Sachsse.

W. Cossar Mackenzie, *Notix über die Zusammensetzung von ägyptischer Gerste und ägyptischem Weizen.* Es werden die Analysen mehrerer in der landwirtschaftlichen Versuchsstation von Gheezeh gezogener einheimischer und fremder Sorten Gerste u. Weizen mitgeteilt. Die Gerste hat sehr geringen Wasser- und hohen Fettgehalt u. würde sich vermutlich für Brauzwecke gut eignen. Auch der Weizen ist wasserarm. Während sonst Weizen weit mehr Eiweifskörper enthält, als die auf demselben Felde gezogene Gerste, ist dies bei den untersuchten Proben nicht der Fall, sondern der Eiweifsgehalt des Weizens ist zum Teil geringer als der der Gerste. (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 501—2. Newcastle Section. 30/6.) Bodländer.

Alessandro Pasqualini und **Antonio Sintoni**, *Dreijährige Kulturversuche mit Weizen und Klee.* Vff. haben die Wirkung der üblichen Düngemittel (Superphosphat, Knochenmehl, Thomasmehl, Chilesalpeter, Ammoniaksalz, Stallmist) mit einander verglichen und teilen die Ergebnisse mit. (Staz. sperim. agric. ital. **24**. 338—56. April.) Sachsse.

Paul Uhlitzsch, *Rückstände der Fabrikation ätherischer Öle.* Die Unters. bildet eine Fortsetzung der Arbeiten **92**. II. 881. **93**. I. 579, die die Unters. der Futtermittel des Handels nach einem gemeinsamen Plane bezwecken. (Landw. Ver.-Stat. **42**. 215—77. 23/6. Vers.-Stat. Möckern bei Leipzig.) Sachsse.

Gebek, *Baumwollsaatmehl und Baumwollsamenkuchen.* Die Unters. schliefst sich der vorstehenden nach Tendenz und Ausführung vollständig an. (Landw. Ver.-Stat. **42**. 279—309. 28/6. Vers.-Stat. Bonn.) Sachsse.

E. Wolff und **Jul. Eisenlohr**, *Die Verdauung des Futters unter dem Einfluss einer Beigabe von Kochsalz.* Die Beigabe von Kochsalz wirkt günstig auf die Energie des Stoffwechsels im Tierkörper, indem der Blutumlauf beschleunigt und damit der Eiweifsumsatz gesteigert wird. Dadurch wird der Appetit angeregt, u. mit der bereitwillig reichlichen Aufnahme des Futters steht oft auch eine bessere Gesamtwirkung desselben im Zusammenhange, was ganz besonders in Betracht kommt, wenn es sich um ein den Tieren weniger schmackhaftes, sonst aber hinreichend leicht verdauliches Futter handelt. Es ist zwar anzunehmen, dafs das Kochsalz bei eintretenden Verdauungsstörungen und bei überhaupt verdauungsschwachen Tieren gleichsam als Heilmittel wirkt. Eine andere Frage aber ist es, ob bei durchaus gesunden, weder zu jungen, noch zu alten Tieren die Verdauung eines an sich schmackhaften Futters durch die Beigabe von Kochsalz irgend wie wesentlich gesteigert wird, was keineswegs notwendig zutreffen mufs, wenn auch unter dem Einflusse einer solchen Beigabe die resorbierten Nährstoffe hier einen bestimmten Fütterungszweck, vielleicht eine bessere Wirkung äufsern. In der That haben die bisher an lebenden, zunächst landwirtschaftlichen Tieren ausgeführten Versuche eher ein indifferentes Verhalten der Beigabe von Kochsalz als eine direkt günstige Wirkung ergeben.

Gleichwohl ist bekannt, dafs das Kochsalz auf viele Eiweifsstoff und auch wohl im Tierkörper eine reichlichere Absonderung des anlafst. Indes wird man aus diesen Verss., für die Verdauung Futter der landwirtschaftlichen Tiere kaum etwas Bestimmtes unte wenn man bedenkt, dafs man hier auf sehr kleine Mengen der F grofse Mengen von Kochsalz einwirken liefs, in einem Verhältni Praxis auch nicht annähernd vorkommen kann. Jedenfalls aber is die betreffende Frage in Verss. an lebenden Tieren noch weiter Vff. haben daher solche Verss. mit Hammeln und teilweise auch ausgeführt.

Zu den Verss. wurden drei zweijährige Hammel benutzt, die zu lich mit Wiesenheu guter Qualität gefüttert wurden, in der ersten der zweiten und dritten mit Beigabe von 4 und 8 g Salz. Von die Verdauung des Futters oder einzelner Bestandteile desselben fö des Kochsalzes konnte indes nicht wohl die Rede sein. Freilich ze Tiere Nr. 1 mit der Beigabe von Salz eine zunehmende Verdau dagegen war bei dem Tier Nr. 3 das umgekehrte Verhalten zu bec Nr. 2 mufste ausgeschaltet werden), so dafs im Durchschnitt bei drei Perioden fast völlig gleiche Zahlen erhalten wurden. An dies sich andere an, bei denen den Tieren neben Wiesenheu noch getr oder, den Pferden, noch Hafer verabreicht wurde.

Alle diese Fütterungsversuche führten zu dem Resultat, dafs da wesentlich fördernden Einfluſs auf die Verdauung des Futters äuf an sich schon genügend schmackhaft und gedeihlich ist, aufserde mittlerem Alter in einem gesunden, verdauungskräftigen Zustande man vom Kochsalz andauernd nur so viel verabreicht, wie in der Dies schliefst natürlich nicht aus, dafs das Salz einen hohen Wert und das ganze Wohlbefinden der Tiere haben kann, und dafs die lich bei schwächerem Säuregehalt der Magenschleimhäute sich b wird, wenn nämlich im Ernährungsprozefs der Tiere irgend etwas ist, und ein etwaiger Mangel an Kochsalz oder überhaupt an sprechende Beigabe zum Futter ausgeglichen werden mufs. (La 597—627.)

J. H. Schepperd, *Die Milchergiebigkeit der Schafe.* Vf. stellt dadurch fest, dafs er das saugende Lamm vor u. nach dem Saugen schnitt von 6—10 Tagen gaben die vier zum Vers. benutzten Scha von der beigeschriebenen Beschaffenheit:

	Milch	Fett Proz.	
Nr. 1	1,782 kg	5,2	1,
Nr. 2	1,273 kg	5,4	1,
Nr. 3	1,363 kg	5,6	1,
Nr. 4	1,129 kg	6,2	1,

(Agricultural Science **6**; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 464—65. J

F. W. Morse, *Einfluſs des Futters auf die Zusammensetzun* dem bei verschiedener Ernährung gewonnenen Butterfett wurde di tigen Fettsäuren und die Jodzahl bestimmt, d. h. die durch den G bedingte Aufnahmefähigkeit für Jod. Es wurde dabei angenomm Zahl der flüchtigen Säuren, um so gröfser sei das (erwünschte) Aro niedriger die Jodzahl sei, um so konsistenter sei die Butter. Ds wirkte, die Jodzahl zu erniedrigen, Kleeheu die flüchtigen Fettsäur so ist eine diese beiden Stoffe enthaltende Futterration (übereins

praktischen Erfahrungen) sehr geeignet, eine feine Butter mit starkem Aroma und fester Konsistenz zu liefern. Aus dem Resultate der Verfütterung sieben verschiedener Fette und Öle (Maisöl, Baumwollsamenöl, Kokosnufsöl, Palmöl etc.) schliefst Vf., dafs sowohl die Zahl für flüchtige Fettsäuren, als die Jodzahl (die erste Zahl in geringerem Mafse) durch die Art des verfütterten Fettes beeinflufst werde, und zwar so, dafs, je niedriger oder höher diese Zahlen in den verfütterten Fetten, um so niedriger oder höher sie auch im Butterfette sind. (The New Hampshire Exp. Stat. Bulletin Nr. 16; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 465—67. Juli.) Sachsse.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Luzi, *Berichtigung zu einer Abhandlung von Henri Moissan* (**93**. I. 852). Gegen die Behauptung Moissan's, dafs schon ältere Forscher gewufst hätten, dafs nicht alle natürlichen Graphite unter den bekannten Bedingungen sich aufblähten, bemerkt Vf., dafs es im Gegenteil bis dahin niemand bekannt war, dafs es nur gewisse Graphite seien, die die Rk. geben. Auch im Gufseisen der Industrie kommt, entgegen den Angaben Moissan's, Graphit (im Sinne der Definition des Vfs.) vor, wie Vf. an einem Beispiele nachweist. Da nun Moissan angiebt, dafs das Produkt aus gewöhnlichem Gufseisen die Salpetersäurereaktion nicht giebt, so zeigt sich, dafs im Gufseisen beides, Graphitit wie Graphit, auftreten kann. Dafs das im elektrischen Flammenbogen aus den Kohlestiften entstehende Produkt die Salpetersäurereaktion nicht giebt, also nicht zu dem Graphit, sondern zu dem Graphitit zu rechnen ist, hat Vf. selbst schon vor längerer Zeit festgestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1412 bis 1414. 26/6.) Sachsse.

Josef Loczka, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution des Pyrits.* Beim Kochen von Ferrisulfat und von anderen Ferriverbb. mit konz. H_2SO_4 entsteht eine weifse, pulverartige Verb.; dagegen treten beim Kochen von Ferriverbb., sowie von metallischem Eisen, Pyrit und Markasit mit konz. H_2SO_4 dünne, rhombische Tafeln auf, deren Winkel ca. $92^1/_2{}^0$ beträgt. Die aus den verschiedenen Stoffen dargestellten Kryställchen hatten verschiedene Gröfse und es ist nicht ganz sicher, ob sie krystallographisch identisch sind. Die chemische Unters. der aus Eisendraht, Ferrosulfat, künstlichem Schwefeleisen und Pyrit dargestellten Krystalle führte übereinstimmend zu der Formel $Fe_2(SO_4)_3$. Daraus, dafs *Pyrit*, mit konz. H_2SO_4 gekocht, dieselbe Verb. giebt, wie Ferrisulfat, glaubt der Vf. schliefsen zu dürfen, dafs Pyrit eine Ferroverb. sei und die Formel $Fe<\overset{S}{\underset{S}{|}}$ besitze. (Földtani Közlöni. **22**. 389—94. Sep. v. Vf.) Bodländer.

Donald, *Über neuere Vorkommen von Platin und Zukunft desselben.* In Canada wird aufser dem schon längere Zeit bekannten Sperrylith, welches in den Magnetkieslagerstätten von Sudbury enthalten ist, auch Waschplatin in den Talaureenminen von Brittisch-Columbien gewonnen. Die jährliche Produktion des letzteren Fundortes betrug bisher ca. 1000—2000 Unzen; es ist zu erwarten, dafs der hydraulische Abbau im gröfseren Mafsstabe, für welchen die Anlagen eingerichtet sind, die Förderung erheblich steigern wird. Die Hauptproduktion von Platin findet bisher im Ural statt; es ist aber fraglich, ob die Produktion dort auf der bisherigen Höhe von 4200—4400 kg wird erhalten werden können. Verwendung findet Platin hauptsächlich für Glühlampen, für die Konzentration von H_2SO_4 und zur Befestigung künstlicher Zähne. (Engin. and Min. Journ. 1893. Nr. 9; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **52**. 209—10. 23/6.) Bodländer.

A. Gorgeu, *Über die natürlichen Manganoxyde. Zweiter Teil. Polianit und Pyrolusit.* Es wurden Pyrolusit und Polianit von folgenden Fundorten analysiert:

	Polianit.		Pyrolusite.						
	von Platten in Böhmen.		Gießen.		Platten in Böhmen.	Volo bei Saloniki.	Horhausen in Nassau.	Adrianopel. Türkei.	Ilmenau. Thüringen.
	1.	2.	A	B					
Gangart	1,75	0,25	0,90	0,55	0,30	1,00	0,20	0,90	0,10
P_2O_5	0,05	Sp.	0,10	0,05	0,05	0,20	0,45	0,25	0,05
As_2O_5	—	—	—	—	Sp.	Sp.	Sp.	—	—
SO_3	0,25	0,30	—	—	0,10	0,10	Sp.	Sp.	0,05
CO_2	Sp.	0,10	Sp.	—	0,10	—	—	—	—
$(FeAl)_2O_3$	0,35	0,35	—	—	0,20	0,30	0,40	—	Sp.
CaO	0,35	0,25	0,30	0,30	0,25	0,40	0,30	0,20	0,50
MgO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,20	Sp.	0,25	0,10
BaO	Sp.	—	0,95	0,40	—	0,70	—	0,60	4,10
K_2O | Na_2O	—	0,20	0,10	0,20	0,05	0,20	0,10	0,25	3,00
(PbCu)O	0,10	0,05	0,60	0,50	0,10	0,10	0,15	0,50	1,10
MnO	79,20	80,35	78,20	79,05	80,25	77,90	78,25	77,60	73,70
O	17,75	17,75	17,40	17,60	17,90	17,40	17,60	17,50	15,50
H_2O	0,05	0,35	1,70	1,35	0,75	1,50	2,65	2,15	1,70
Summe	99,70	100,00	100,30	100,05	100,15	100,00	99,90	100,20	99,90
O im MnO_2	18,14	18,09	18,20	18,21	18,24	18,26	18,36	18,39	17,38
Gehalt an MnO_2	98,64	98,37	98,97	99,00	99,18	99,30	99,83	100,00	94,50
D.	5,09	5,09	4,96	4,98	5,10	4,80	4,75	—	—
Härte	6,5	6,5	2,5—3	2,5—3	2,5—3	3,5	5—7	4—5	3,50

Die dem Pyrolusit und dem Polianit verschiedener Vorkommen beigemengten Verunreinigungen sind immer die gleichen. Die Phosphorsäure ist innig mit dem Pyrolusit vermischt und kann durch HNO_3 nicht ausgezogen werden, behandelt man Pyrolusit mit HCl, bis 25, 50 oder 90% des Mangansuperoxyds gelöst sind, so enthält der ungelöste Teil immer noch Phosphorsäure. Das spricht dafür, daſs die Vereinigung von MnO_2 und P_2O_5 keine oberflächliche ist und schon bei Bildung des Minerals eingetreten sein muſs. Künstlich hergestelltes wasserfreies oder wasserhaltiges Mangansuperoxd reiſst bei seiner Fällung aus Fll., die nur wenig Phosphorsäure enthalten, dieselbe mit und hält sie in ähnlicher Art fest. Von dem W. verlieren die Pyrolusite im Vakuum nur ein Drittel, bei Erwärmung bis auf 280° ein zweites Drittel, und der Rest entweicht erst bei der Zers. des Superoxyds oberhalb 460°. Bei fraktionierter Auflösung des Pyrolusits und Polianits mit HCl behält das zurückbleibende Manganerz konstant die Zus. MnO_2, aber die Menge der fremden Basen verringert sich. Konz. und verd. HNO_3 entziehen den Mineralien Spuren Mangan; die Ursache hiervon scheint eine schwache Zers. der HNO_3 und Reduktion des Superoxyds durch die Stickoxyde zu sein. Die natürlichen und die künstlichen Superoxyde verändern Reagenspapiere nicht und entziehen Alkalilsgg. kein Alkali. Daſs sie trotzdem nicht indifferent sind, hat der Vf. früher dadurch bewiesen, daſs dieselben, in W. suspendiert, sich mit Manganhydroxydul vereinigen und 1,4 Äquivalente MnO auf 1 Äquivalent MnO_2 aufnehmen. Die künstliche Darstellung von krystallisiertem Pyrolusit durch langsames Erwärmen von Manganit u. die von Polianit durch allmähliche Erhitzung des Mangannitrats auf 150—160° hat der Vf. (**88**. 943) beschrieben. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 496—502. 5/7.) BODLÄNDER.

G. Rousseau und **H. Allaire**, *Bromierte Boracite.* Vf. beschreibt einen

bromierten Eisenboracit, der dargestellt wurde, indem man auf ein Gemisch von Eisen und Boronatrocalcit Bromdämpfe einwirken liefs. Die Verb. bildet ein grauweifses, aus Würfeln und Tetraedern bestehendes Pulver, die auf das polarisierte Licht einwirken. Die Formel ist $6FeO.8B_2O_3.FeBr_2$. Eine zweite Verb., die Vf. beschreibt, ist ein bromiertes Zinkborat, $6ZnO.8B_2O_3.ZnBr_2$. Man erhält dieses Borat, indem man über glühenden Kalkborat im CO_2-Strome Dämpfe von Bromzink hinweggehen läfst. Es bildet weifse, pseudokubische Krystalle, die auf das polarisierte Licht wirken. (Cr. **116**. 1445—46. [19/6.*].) SACHSSE.

Armand Gautier, *Bildung der natürlichen Aluminium- und Eisenphosphate.* In Berührung mit Ammoniumphosphat geht Kalkstein in zwei- und dreibasisches Phosphat über, und auf diese Weise entstehen die Phosphorite (vergl. S. 238). Auf ähnliche Weise, und zwar durch Einwirkung von Ammoniumphosphat (aus der Zers. einer Guanobank entstanden) auf eine darunter liegende Schicht Hydrargillit hat Vf. ein neues Mineral, den *Minervit*, $P_2O_5.Al_2O_3.7H_2O$, hervorgehen sehen, und auf diese Weise sind auch die Redondsphosphate entstanden. Denselben Prozefs kann man auch künstlich ausführen, wenn man das Ammoniumphosphat auf Thonerde bei gewöhnlicher Temperatur oder auf Kaolin unter Erwärmung einwirken läfst. Entsteht im Boden bei der Fäulnis das Ammoniumphosphat, so bildet sich ebenfalls Calcium- und etwas Aluminiumphosphat. Ferrocarbonat, in CO_2-haltigem W. gel., giebt Ferrophosphate, wodurch Vivianit u. a. entsteht.

Widerstandsfähige Gewebe, wie Knochen, Haare, Muschelschalen, Chitinhüllen etc. entwickeln bei der Fäulnis nur langsam Ammoniak, Ptomaine, Amidoverbb. und zugleich etwas H_2S und bleiben daher sehr lange deutlich alkal. Kommen mit solchen langsam faulenden Stoffen Dicarbonate von Ca oder Fe oder Dicalciumphosphat, alle in W. gelöst, in Berührung, so setzt sich in dem Gewebe wegen dessen alkal. Rk. Ca-Carbonat, Siderit und Tricalciumphosphat ab, und die Versteinerung beginnt. Gleichzeitig bildet der H_2S mit den eisenhaltigen Wässern Schwefeleisen, das sich dann durch den im W. gelösten O in Pyrit umwandelt:

$$FeS + H_2S + O = FeS_2 + H_2O,$$

oder die Pyritbildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2H_2S + FeCO_3 + O = FeS_2 + 2H_2O + CO_2.$$

(C. r. **116**. 1491—96. [26/6.*].) SACHSSE.

Franz Büttgenbach, *Die Steinkohlen der Erde, ihre Verbreitung und ihre Erschöpfung.* Teilweise in Anknüpfung an die Schrift von R. NASSE: „Die Kohlenvorräte der europäischen Staaten, insbesondere Deutschlands, und deren Erschöpfung", bespricht der Vf. die geographische Verbreitung der Kohle und die Förderung der Kohle in den einzelnen Gebieten. Die Jahresförderung beträgt im Ruhrbecken 36, im Aachener Becken $1^1/_2$, im Saarbecken $6^1/_2$, in Oberschlesien 17, in Niederschlesien $3^1/_2$, in Sachsen $4^1/_2$ Millionen Tonnen; in ganz Deutschland 70 Millionen, in ganz Europa 316 Millionen, auf der Erde 500 Millionen Tonnen. Bei den Abschätzungen der Zeit, in welcher die Kohlenvorräte erschöpft sein werden, können beträchtliche Fehler in bezug auf die Flächenausdehnung, die abbauwürdige Tiefe und sonstige, die Abbauwürdigkeit bedingende Umstände, sowie in bezug auf die zu erwartende Konsumsteigerung gemacht werden. Es würde schon von sehr erheblichem Einfluss sein, wenn es sich bestätigen sollte, dafs das Ruhrkohlengebirge mit dem von Ibbenbühren und Osnabrück zusammenhängt. Die gröfste Tiefe, in welcher noch Kohlen gefördert werden können, wurde vor einigen Jahren auf 700 m abgeschätzt; jetzt fördert man in England aus 950 m und beabsichtigt, in Belgien eine Sohle in 1250 m Tiefe anzulegen. Wenn Kohlenmangel eintritt, werden auch Flötze, die wegen zu geringer Mächtigkeit jetzt nicht als abbauwürdig gelten, für die Kohlenförderung

benutzt werden. Es ist auch möglich, dafs die Vorräte von Braunk mächtiger sind, als bisher angenommen wird. Jeder Anhalt fehlt a welchem Verhältnis der Verbrauch zunehmen, und ob nicht sogar ein des Verbrauchs eintreten wird. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **52**. 207—9 u. u. 30/6. KIRCHRATH.)

W. Sonne und **E. Franke**, *Die Mineralquellen des hessischen hausen. II.* Zur Ergänzung der (**91**. I. 950) mitgeteilten Analyse Salz wurden Analysen der Kochsalzquellen I u. II angestellt u. mit eine von LIEBIG ausgeführten Analyse verglichen. Es enthalten 1000 g Grammen:

	Alter Befund nach LIEBIG.	Neue Quelle I.
Chlornatrium	9,433	11,0300
Bromnatrium	0,004	0,0044
Chlorkalium	0,087	0,4466
Chlorlithium	—	0,0220
Chlorcalcium	—	0,1603
Chlormagnesium	0,800	0,9583
Calciumsulfat	0,803	0,8729
Ferrocarbonat	0,016	0,0060
Calciumcarbonat	0,567	0,4553
Magnesiumcarbonat	—	—
Thonerde	—	0,0024
Kieselsäure	0,011	0,0176
Halbgebundene Kohlensäure	0,200 (?)	0,2026
Völlig freie Kohlensäure		0,4052
Summe aller Bestandteile	11,921	14,5836
Freie Kohlensäure	61,8	210,0

Die LIEBIG'sche Analyse bezieht sich wahrscheinlich auf Quelle I wert ist der Gehalt an Chlorlithium und die Zunahme des Chlornatr gegen Abnahme des Eisengehaltes.

Eine als „Stahlquelle" bezeichnete Quelle von Salzhausen fliefs lich, etwa 2 l in 5 Minuten. Sie besitzt einen sehr hohen Gehalt saurem Eisen, nämlich 0,0906 g Dicarbonat in 1000 ccm; aufserdem 0,2284 g $CaCl_2$, 0,2754 g $MgCl_2$, 0,0539 $CaSO_4$, 0,4065 $CaH_2C_2O_6$, 0,0006 H_2S. Wegen Mangels an freier Kohlensäure bleibt das Eise in Lsg., und dies beeinträchtigt die allgemeine Verwendung der Que der früher untersuchten Eisenquelle an Eisen und der Schwefelque wasserstoff hat sich seit zwei Jahren nicht geändert. (Z. angew. C 434. 15/7.)

Wiborgh, *Über Meteorsteine.* Der Vf. bietet eine Zusammenst Angaben über diesen Gegenstand. (Teknisk Tidskrift 1893. 1; Ber **52**. 210—11. 23/6.)

Analytische Chemie.

V. Goldschmidt, *Apparat für Lötrohrbeschläge auf Glas.* Das 970 beschrieben. Der dazu dienende Apparat hat folgende Einri *K* prismatisches Stück Holzkohle, welches zwischen den Backen

Schraube *S* auf dem Halter angepreſst wird. *G* Glasplättchen (Objektträger), auf die Kohle *K* gelegt. *k* kurzes Stück Holzkohle, mit durch Glas- oder Schmiergelpapier schräg angeschliffener Fläche, auf welcher ein Grübchen *v* zur Aufnahme der Probe dient. *h* Haken zum Anpressen der Kohle *k* an *K* mittels Feder *f*. *N* Knopf zum Lösen der Feder *f* beim Daraufdrücken. Wird die Probe in dem Grübchen *v* mittels des Lötrohres erhitzt, so schlagen sich sublimierbare Substanzen auf dem Glasplättchen *G*, welches zur Verhütung des Springens über der Spiritusflamme erwärmt ist, nieder, und können auf die früher angegebene Weise weiter untersucht werden. Behufs Umkrystallisierens der Beschläge durch Sublimation befestigt man das mit dem Beschlage versehene Glasplättchen *a* (Fig. 44) in einer Zange *b*, schiebt

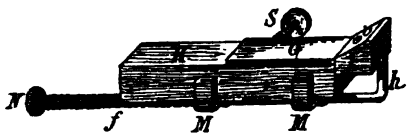


Fig. 43.

Fig. 44.

darüber ein leeres Glasplättchen *c* ein und erwärmt *a* mit einer Spirituslampe, wo sich dann das Sublimat unterwärts von *c* absetzt. — Der Apparat ist vom Mechaniker P. Stoß in Heidelberg zu beziehen. (Z. Krystall. 1893. 329; Berg.-Hüttenm.-Ztg. **52**. 246.) ARENDT.

H. Heidenhain, *Bestimmung der organischen Substanz durch Oxydation auf nassem Wege.* Der Vf. versuchte, die Oxydation organischer Substanzen durch eine Mischung von konz. H_2SO_4 mit $^1/_6$ Normallsg. von Kaliumdichromat durchzuführen und durch Zurückmessung der überschüssigen Chromsäure mit Ferrosulfat die Menge der organischen Substanzen zu bestimmen. Hierbei ist darauf Rücksicht zu nehmen, daſs beim Erhitzen von Kaliumdichromat mit H_2SO_4 auch in Abwesenheit organischer Substanz Reduktion von Chromsäure unter Sauerstoffentw. stattfindet. Diese Reduktion ist um so stärker, je mehr H_2SO_4 mit der Dichromatlsg. vermischt wird; zu vernachlässigen ist sie, wenn man 23 ccm der Dichromatlsg. mit 15 ccm konz. H_2SO_4 erhitzt. Die Oxydation organischer Substanzen ist unter diesen Verhältnissen aber sehr ungleichmäſsig. Oxalsäure, Weinsäure, Dextrose und Glycerin werden fast vollständig, von Getreidestärke wird nur 85%, von α-Naphtol nur 75%, von A. nur 33,6% oxydiert, und Essigsäure bleibt ganz unverändert. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 71—77. 11/7. Chicago.) BODLÄNDER.

Hagen Petersen, *Der Jodindikator zur Bestimmung des Säuregrades in gefärbten Pflanzenextrakten, Würze, Bier u. dergl.* Das KJELDAHL'sche Verf. zur jodometrischen Säuretitrierung arbeitet mit einer Mischung von KJ, KJO_3 u. Stärke als Indikator und giebt bei den stärkeren anorganischen Säuren schnell befriedigende Resultate, bei schwachen organischen Säuren dauert die Rk. 2—3 Wochen, und das frei werdende J oxydiert dabei teilweise die vorhandenen organischen Substanzen, so daſs meist zu wenig gefunden wird. Nach KJELDAHL läſst sich der Fehler, der von der Einw. des freien J auf die organischen Stoffe herrührt, vermeiden und die Dauer der Rk. wesentlich abkürzen, auch für schwache organische Säuren, wenn man vor dem Zusatz des Indikators überschüssiges $Na_2S_2O_3$ hinzufügt. Leider ist dieses verbesserte KJELDAHL'sche Verf. unbrauchbar für H_3PO_4 u. saure Phosphate, die nur bei langem Stehen einigermaſsen richtige J-Ausscheidungen liefern. Diesen Übelstand suchte Vf. zu vermeiden, indem er einer gewissen Menge der untersuchten Fl. so lange NOH-Lsg. zusetzt, bis ein herausgenommener Tropfen den Jodindikator nicht mehr verändert. Wenn auch, wie KJELDAHL gezeigt hat, eine schwache organ.

Säure bei Gegenwart von einer hinreichenden Menge des Jodindikator valente Menge J frei macht, so setzt doch selbst eine ganz schwache sofort wenig J in Freiheit, jedenfalls so viel, um die J-Stärkereaktio vorzubringen. — Darst. des Jodindikators. 50 ccm gesättigte mit $^1/_4$—$^1/_2$ g Stärke gekocht; wenn diese gelöst ist, setzt man ca. Die Mischung färbt sich gewöhnlich gelb von freiem J, weshalb m einigen Tropfen einer schwachen $Na_2S_2O_3$-Lsg. entfärbt und später ir bewahrt. Beim Stehen scheidet sich etwas KJO_3 aus, und die Lsg. in vollgefüllter dunkler Flasche nach und nach rot. Vor der Ve man noch ein wenig in ein Reagensglas, läfst aufkochen, bis alle in schwimmenden Körper gel. sind, entfärbt sie warm mit $^1/_2$—1 Tropfe und gieſst sie in ein kleines Tüpfelglas. So vorbereitet, hält sic mehrere Stunden. — Ausführung der Titration. 2 Tropfen de werden auf einem weifsen Teller auf 2 cm Diameter ausgebreitet. I ausgebreiteten Indikatortropfens bringt man einen Tropfen der unters konz. Säure wird der Tropfen sofort schwarz, blau oder gelb gefärbt, bildet sich entweder sofort oder einige Minuten später ein dunkler den eingebrachten Tropfen. Aber auch der ungemischte Jodindik durch Einw. der Luft-CO_2 in ca. 5 Minuten, so dafs dieser rings um tropfen sich bildende Ring mit dem Säurering nicht verwechselt we Farbenringe oder Farbenflecke sind übrigens verschieden bei den versch auch davon abhängig, ob die Mischung A. enthält oder nicht. Vers die Schärfe der Rk. gegenüber HCl, HNO_3, Essigsäure, Buttersäure, C säure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, H_2SO_4, H_3PO_4, Benzoësäure keine gröfsere, als bei Lackmus ist, mit dem sich der ungefärbten Lsgg. überhaupt nicht messen kann, dafs aber von d Säuren nur ein geringer Überschufs deutlich auch in recht intensi reagiert. Die Säuren in den sauren Salzen der stärkeren Säuren Jodindikator wie freie Säuren, dagegen rufen Na_2HPO_4 u. $NaHCO_3$ k hervor. Borsäure wirkt auf den Jodindikator überhaupt nicht ein. übrigen Säuren verglich Vf. den Jodindikator bei der H_3PO_4 mit Phenolphtaleïn, aufserdem aber noch mit dem Maly'schen Verf. un von Phenolphtaleïn- und Jodindikator. Maly's Verf. lieferte stets Resultate und nicht viel bessere, als Titrieren mit NaOH und Ph Indikator; der Jodindikator stand im allgemeinen noch hinter dem zurück. — CO_2 stört die Rkk. des Jodindikators nicht erheblich. 2 CO_2 in 10 ccm färben im allgemeinen den Jodindikator nicht, immerh NaOH anzuwenden, das wenig CO_2 enthält.

Säurebestimmung in Würze u. Bier. Bei Anwendung von nimmt Vf. für jeden zugesetzten $^1/_2$ ccm $^1/_{20}$ Normal-NaOH einen heraus, und zwar derart, dafs erst das Glas mit eingesetztem Glasstab und der Glasstab beim Herausnehmen abgestrichen wird. Dann wir schnell in den Indikatortropfen hinein- und in das Glas zurückgefü ganze oder halbe Ring kommt erst nach 2—3 Minuten hervor. — Er Bier läfst sich wie Würze titrieren. CO_2 wird durch zweimaliges Schü bis zu $^1/_2$ oder $^1/_4$ gefüllten Cylindern genügend entfernt. Da der J Na_2HPO_4 fast neutral wirkt, so entgeht das letzte Drittel der P_2O Fällung mit $BaCl_2$ nach Maly hält Vf. für überflüssig, da der Übers nicht der mit Uran gefundenen P_2O_5-Menge entspricht. Vielleich partiell als Lecithin, Glycerinphosphorsäure etc. zugegen. — Den Jodind Vf. vor allem für zymotechnische Kontrollen. (Z. ges. Brauw. 16. 34 Stockholm. Stora Bryggeriet.)

C. von Noorden, *Bemerkungen über den Wert der Salzsäurebestimmungen im Mageninhalt.* HONIGMANN (Berl. klin. Wchschr. 1893. Nr. 15 u. 16) mifst den sog. Farbstoffrkk. auf Salzsäure als Hilfsmittel zur Begutachtung normaler u. pathologischer Verhältnisse einen höheren Wert bei, als den quantitativen Ermittelungen des Prozentgehaltes an Gesamtsalzsäure, gebundener und freier Salzsäure, organ. Säuren etc. Vf. formuliert seinen Standpunkt in dieser Frage dahin, dafs in der That den einzig sicheren Bürgen für eine das gesunde Mafs erreichende Salzsäureabscheidung die vielgeschmähten Salzsäurerkk. (insbes. Phloroglucinvanillin, Tropäolin, Methylviolett) unter der Voraussetzung abgeben, dafs man sich zur Gewinnung des Mageninhaltes genau an die Vorschriften RIEGEL's, bezw. EWALD's hält. Fallen die Proben schwach oder deutlich aus, so ist die Salzsäureproduktion normal. Bei ungewöhnlich starkem Ausfall der Rkk. ist die Produktion von Salzsäure über die Norm gesteigert (hierzu eignen sich vor allem Kongorot und Tropäolin); fallen sie negativ aus, so ist zu wenig HCl abgeschieden; hierzu dient am besten die Phloroglucinvanillinprobe. In letzterem Falle ändert der durch quantitative Ermittelung festgestellte Nachweis von reichlicher, an Albuminaten gebundener Salzs. nichts an der Auslegung der Farbenrk. Der negative Ausfall der Proben lehrt nichts über den Grad der Insuffiziens; um diesen zu erfahren, ist es wertlos, die quantitativen Bestimmungen der Gesamtsalzs. auszuführen. Darüber belehrt das vom Vf. u. HONIGMANN vorgeschlagene Verf.: man setzt einer gemessenen Menge des Mageninhalts so lange $^1/_{10}$Normalsalzs. zu, bis eine deutliche Rk. mit Methylviolett oder Phloroglucinvanillin eintritt. So viel HCl, als man hierfür braucht, hätte der Magen im besonderen Falle noch liefern sollen. Quantitative Bestimmungen der Salzs. nach SJÖQUIST, LEO, HOFFMANN, MARTIUS, WINTER-HAYEM etc. haben praktisch nur Wert zum Ausmafs des Grades einer etwa bestehenden Hyperacidität. (Berl. klin. Wchschr. **30**. 448—49. Berlin). PROSKAUER.

C. A. Ewald, *Ein Wort zu C. v. Noorden's vorstehenden Bemerkungen.* Vf. bemängelt es, dafs NOORDEN die Methoden zur genaueren quantitativen Bestimmung der sezernierten Salzs. zu niedrig stellt, resp. an falscher Stelle sucht. Dieselben haben ihre Bedeutung darin, dafs nur durch sie gegebenen Falles die Frage, ob die Schleimhaut — bei mangelnden Farbstoffrkk. — überhaupt noch sezerniert oder nicht, entschieden werden kann. Diese diagnostisch und prognostisch wichtige Frage läfst sich mit den von STRAUSS angegebenen Einschränkungen (S. 379) überhaupt nur auf diesem Wege lösen. (Berl. klin. Wchschr. **30**. 440. Berlin.) PROSKAUER.

Looff, *Prüfung der Salpetersäure auf Jodsäure.* Zur Reduktion der Jodsäure behufs Prüfung der HNO_3 schlägt der Vf. im Anschlufs an die Mitteilung von PIESZCZEK (S. 337) Behandlung der HNO_3 mit unterphosphoriger Säure vor. (Apoth.-Ztg. **8**. 335. 12/7.) BODLÄNDER.

Frank Julian, *Laboratoriumsnotizen. Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen.* Bei der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs nach der Kupferchloridchlorammoniummethode bleibt der Kohlenstoff oft in einer schlecht zu filtrierenden und auszuwaschenden Form zurück. Um die Filtration zu erleichtern, bringt man die Eisenfeilspäne auf ein in dem Becherglase aufgehängtes Drahtnetz u. gieſst die Kupferlsg. darüber. Dadurch behält der Kohlenstoff die Form der Feilspäne und läfst sich leichter auswaschen. — Die *Verbrennung des C* mufs nicht im Sauerstoffstrome vorgenommen werden, sondern kann auch im Luftstrome erfolgen. — Bei der *Fällung des Mangans* durch Kaliumchlorat aus salpetersaurer Lsg. als Superoxyd wird mit diesem etwas Manganonitrat und Ferrinitrat mitgerissen, das durch Auswaschen nicht entfernt werden kann und bei der gewichtsanalytischen Bestimmung die Menge des Mangans zu hoch erscheinen läfst, bei der mafsanalytischen zu klein. — Man kann das Mangandioxyd auch durch gemessene *Wasserstoffsuperoxydlsg.* reduzieren und

den Überschufs an letzterer mit Permanganat zurückmessen. — De
Phosphorbronze mufs für die Bestimmung ebenso wie der des Eisens
Oxydation der Lsg. mit Kaliumchlorat in eine durch Molybdänsä
übergeführt werden. (J. Am. Chem. Soc. **15**. 113—16. 11/7. Chicag

Richard Lorenz, *Über Kohlenstoffbestimmungen im Stahl u
Methode derselben* (Forts. zu S. 337.). Zur Erleichterung der Verbr
wird die im Porzellanschiffchen ausgebreitete Probe mit feinkörnig
zenem Bleichromat überschichtet. Das Schiffchen wird in ein Po
schoben, welches sich in dem Gebläseofen befindet und mit einem
beschickten zweiten Porzellanrohr verbunden ist, welches in einem
brennungsofen erhitzt wird. Zur Sicherung des durch Gummisto
Verschlusses der Verbrennungsröhren werden deren Enden mit
Kühlröhren aus Blei umwickelt. Die Bestimmung ist in 30—40
Die Resultate waren durchweg höher, als die nach den üblichen Me
So enthielt ein Stahl nach der neuen Methode 0,74% C, nach 4
Behandlung mit Kupferchloridchlorammonium 0,72%, nach 24-stün
0,65—0,66% und nach der Chlormethode 0,63%. Auch in Wolf
stahl, Ferrochrom und Mangan konnte nach dieser Methode der
genau bestimmt werden. Zur vollständigen Verbrennung von F
Überschufs an Bleichromat notwendig. Der Kohlenstoffgehalt betru
chrom 8,03%, in einem Mangan 7,48%; nach den bisherigen Meth
C-Gehalt dieser Prodd. nicht genau ermitteln. Leerversuche erg
haltene CO_2 nur aus dem C-Gehalt der analysierten Stoffe herri
angew. Ch. 1893. 411—14. 15/7.)

A. Villiers und **Fr. Borg**, *Einwirkung von Zink und Magn
lösungen und Bestimmung des Kaliums.* Die Fällung der Metall
durch Zink oder Magnesium läfst sich nur in wenig Fällen (Cu, A
da die Metalle im allgemeinen nicht rein, sondern in Form von I
werden, die mehr oder minder grofse Mengen von Mg oder Zn e
der Acidität der Flüssigkeit und nach der Menge des angewandte
weiteren Einfluſs übt der Reinheitsgrad des betreffenden Metalles a
100,92, 110,39, 119,12% Platin aus den gleichen Volumen derselbe
gefällt werden, und zwar war das Zink für die erste Bestimmung
einer reinen ammoniakalischen Zinksulfatlsg. dargestellt, das Zink
destilliertes Zink, das nur unwägbare Spuren von Kohle enthielt,
die dritte war Zink des Handels mit 1,1% Verunreinigungen. Da
im Handel vorkommende bandförmige Magnesium vollkommen fü
Cu, Au, Pt und damit auch zur Bestimmung des Kaliums nach d
Platindoppelsalz.

Wenn das Cu nur von Alkali- oder Erdmetallen begleitet ist,
der schwach sauren Lsg. durch Mg als leicht auszuwaschender
Bestimmung des Kaliums l. man das ausgewaschene Kaliumplatin
setzt etwas HCl hinzu und bringt so lange Stückchen von Mg in
ganz entfärbt ist. Das Pt läfst sich leicht sammeln, waschen un
daraus das K berechnen. (C. r. **116**. 1524—27. [26/6.*].)

Bertram Blount, *Der Verlust an Zink während des Glühe
Vf. führt das Zinksulfid durch Rösten in Oxyd über u. verwandel
Sulfat durch Glühen in einer Gasmuffel in Oxyd. Bei der Ausfüh
ergaben sich jüngst Verluste, die, wie die Unters. zeigte, auf der
neuen Muffel beruhten. Dieselbe war nicht, wie die früher benut
schlossen, sondern hatte seitliche Schlitze, durch die brennbare G

der Muffel gelangt waren und das Zinkoxyd reduziert hatten, das sich dann als metallisches Zink verflüchtigte. Ein Gemisch von Zinksulfid und Zinksulfat kann durch niedrigere Temperaturen, als sie in der Muffel herrschen, nicht in reines Zinkoxyd übergeführt werden. Die Benutzung der Muffel ist demnach unabweislich, wobei indes darauf zu achten ist, daſs die Atmosphäre in der Muffel oxydierende Wirkung hat. Das wird am besten dadurch erreicht, daſs man zwischen dem oberen Teil der Thür aus feuerfestem Thon und der Muffel eine Spalte von etwa 2,5 cm läſst. Unter diesen Bedingungen findet selbst bei Anwendung eines groſsen Gasüberschusses kein Verlust an Zink statt. (Chem.-Ztg. **17**. 918. 28/6.) SACHSSE.

Edgar F. Smith und **J. Bird Moyer**, *Elektrolytische Trennungen.* (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 101—6. 11/7. — C. **93**. II. 156.) BODLÄNDER.

H. Weber, *Über den Nachweis des Blutes in dem Magen- und Darminhalt.* Vf. schildert die für die klinische Diagnostik zur Verfügung stehenden Verff.: 1. das mkr. Bild roter Blutkörperchen, 2. die Probe VAN DEEN's (Blaufärbung auf Zusatz von Guajaklsg. und Terpentin; 3. die Darst. der TEICHMANN'schen Häminkrystalle, 4. die HELLER'sche Probe (Versetzen des Harns mit Kalilauge und Kochen — Rotfärbung der ausfallenden Phosphate durch den Blutfarbstoff, 5. den spektralanalytischen Nachweis.

Für gewöhnlich empfiehlt Vf., eine Probe aus dem am dunkelsten gefärbten Teil des Kotes mit konz. Essigsäure zu verreiben und mit Ä. auszuschütteln, wobei das Hämatin in letzteren übergeht u. spektroskopisch untersucht wird. Mit dieser Probe verbindet man zweckmäſsig die Guajakterpentinrk. Hierbei sind Täuschungen durch die Verdauungsprodd. unserer Nahrungsmittel ausgeschlossen. Für Harn und Auswurf läſst sich das kombinierte Verf. auch verwerten. (Berl. klin. Wchschr. **30**, 441—44. Marburg.) PROSKAUER.

Georg Buchner, *Wachsuntersuchung.* Von allen Methoden ist die HÜBL'sche die zuverlässigste. Der Natur der Sache nach lassen sich indes Gemische herstellen, welche keine Spur Wachs enthalten und doch bei der HÜBL'schen Methode normale Zahlen geben. Auch können solche Mischungen einen richtigen F. und normales D. geben, und deshalb genügt die HÜBL'sche Methode, wenn sie normale Zahlen ergiebt, bei der Wachsunters. allein noch nicht. Zunächst wird das zur Unters. kommende Wachs mit destilliertem W. umgeschmolzen, die Rk. des W. wird untersucht. Dem Wachse, besonders dem gebleichten, hängt oft noch Säure an, die auf die HÜBL'sche Methode von Einfluſs sein kann. In diesem Falle wird das Wachs einige Male mit destilliertem W. umgeschmolzen. Das geschmolzene Produkt muſs klar sein. Es wird nun die HÜBL'sche Methode ausgeführt.

A. Das Wachs liefert normale Zahlen und kann reines Bienenwachs oder aber eine zweckmäſsig hergestellte Mischung sein. 1. Man prüft auf Stearinsäure nach der von RÖTTGER (**93**. I. 141. 326) modifizierten FEHLING'schen Probe. 2. Man prüft nach der von E. SCHMIDT modifizierten DONATH'schen Methode auf Harzzusatz. 3. Man prüft auf Glyceride (besonders Japantalg und Talg) durch den qualitativen Glycerinnachweis. Sind die Prüfungen 1—3 negativ ausgefallen, so kann das Wachs als rein erklärt werden.

B. Das Wachs liefert anormale Zahlen. In diesem Falle liegt mit Bestimmtheit eine Verfälschung vor, ausgenommen dann, wenn nur die Säurezahl eine etwas erhöhte ist, und die Probe auf Stearinsäure und Harz negativ ausfällt. Die Säurezahl kann bei chemisch gebleichtem Wachs bis auf 24,0 steigen, ohne daſs ein Zusatz angenommen werden darf, anderenfalls liegt eine Verfälschung vor. Es wird dann die Art des Zusatzes nach 1—3 festgestellt und überhaupt die Art der Verfälschung und der Prozentsatz der zugesetzten Stoffe nach den HÜBL'schen Zahlen berechnet. Bei gleichzeitiger Ggw. zweier Zusätze muſs die Art der Zusätze bekannt

sein, ehe man auf Grund der HÜBL'schen Zahlen den Prozentsatz der Verfälschung berechnen kann. Gegenwärtig trifft man im Handel wenig reines Bienenwachs an, obwohl die meisten Proben annähernd normale HÜBL'sche Zahlen ergeben. Man kann daraus den Schluſs ziehen, daſs die Wachsfälschung recht gut mit den Säurezahlen etc. rechnen gelernt hat. (Chem.-Ztg. **17**. 918—19. 28/6.) SACHSSE.

Nathaniel J. Lane, *Muter's Methode zur Analyse von Fetten und Ölen.* Der Vf. beschreibt die von MUTER und DE KONINCK (**89**. II. 384) angegebene Methode, bei welcher die Fette in die Bleisalze übergeführt werden, und durch Behandlung mit Ä. das Bleioleat vom Stearat getrennt wird. Um die Filtration des unl. Bleistearats zu erleichtern, fällt man die Bleiseifen in einem ERLENMEYER'schen Kolben u. kühlt unter beständigem Umschwenken in fließendem W., wodurch der Nd. an den Wänden haften bleibt und leichter durch Dekantation gewaschen werden kann. Darauf kocht man mit Ä. am Rückfluſskühler und läſst vollständig abkühlen, weil das Bleistearat in h. Ä. l. ist und sich erst beim Abkühlen ausscheidet. Durch das Kochen werden die unl. Bleisalze in ein Pulver übergeführt, welches leichter abzufiltrieren und auszuwaschen ist. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 110—13. 11/7. New-York.) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

H. Vogel und **G. Luff**, *Malz, Würze und Bier.* Vf. erwidern auf die letzte Abhandlung von JALOWETZ (S. 304) u. zeigen das Irrtümliche der darin enthaltenen Angaben. (Z. ges. Brauw. **16**. 231—32. 23/6.) SACHSSE.

L. Häpke, *Die Ursachen der Selbstentzündung und deren Verhütung.* Alljährlich wird eine groſse Anzahl von Seeschiffen durch Brand vernichtet, der nach dem Ausspruche der Seeämter durch Selbstentzündung der Schiffsladungen, namentlich von *Steinkohlen*, gefetteter Baumwolle und anderen Faserstoffen, entstanden ist. Im Inneren derartiger Substanzen beginnt zunächst eine langsame Oxydation, die allmählich in Verbrennung übergeht, da die entwickelte Wärme wegen der umgebenden schlechten Wärmeleiter nicht abgeleitet wird. Diese Verluste haben verschiedene Vorschläge zu ihrer Verhütung hervorgerufen. LIEBIG hat auf den Gehalt der Steinkohlen an Schwefelkies aufmerksam gemacht. Er warnt davor, Kohlen im nassen Zustande oder bei Regen zu verladen, und hält Kohlenklein und Kohlenstaub auf langen Seereisen für sehr gefährlich. Eine englische Kommission stellte fest, daſs die meisten Selbstentzündungen auf Kohlenschiffen auf Reisen nach den Tropen eintreten, und empfiehlt häufige Temperaturmessungen und Anbringung von Luftschächten, die sich aber für Reisen nach den Tropen sogar als schädlich erwiesen haben, da sie die Entwicklung der Hitze sogar förderten. Oberflächenventilation und Gebrauch der DAVY'schen Sicherheitslampe werden ebenfalls empfohlen. Trotz aller guten Ratschläge in England und Deutschland ist aber die Zahl der verbrannten und verschollenen Kohlenschiffe immer noch sehr groſs. Neben einer sorgfältigen Auswahl und vorsichtigen Verstauung der Steinkohlen sollten nach Vfs. Meinung gröſsere Schiffe mit Längs- und Querschollen versehen sein, damit beim Stampfen u. Rollen des Schiffes die Kohlen weniger zerrieben werden. Da bei weitem die meisten Schiffe in der Nähe des Cap Hoorn zu Grunde gehen, so sollte man vorzugsweise kleinere Schiffe zur Kohlenfracht nach der amerikanischen Westküste verwenden. Diese sind der Gefahr einer Selbstentzündung weit weniger ausgesetzt, verursachen aber höhere Frachtkosten. Durch Herabsetzung der Versicherungsprämien, die jetzt erschreckend hoch sind, würde sich das bald ausgleichen.

Bei Stein- und Braunkohlenlagern kommt weniger Selbstentzündung vor, als bei Kohlenladungen auf Seeschiffen. Solche Fälle haben sich aber vermehrt, seitdem

man wegen der Strike der Bergarbeiter gröfsere Vorräte anhäufte, mit deren Gröfse und Höhe auch die Gefahr der Selbstentzündung wuchs. Die Selbstentzündung von nasser *Baumwolle* hält Vf. für unmöglich. Infolge der Eigenschaften der Baumwolle vermag aber ein Funken in einem Baumwollenballen sich wochenlang glimmend zu erhalten und Unglück anzurichten, das man dann der Selbstentzündung zuschreibt. Sehr leicht entzündet sich dagegen fettige Baumwolle. Die vereinzelten Fälle, in denen Wolle, Flachs, Jute und Werg sich von selbst entzünden, haben ihre Ursache ebenfalls in der Durchtränkung mit Fett oder mit gewissen Farbstoffen. Auch bei *Heuhaufen* und *Tabakballen* kann Selbstentzündung eintreten, und auf dem Dampfer Elbe geriet kürzlich vor der Abfahrt in Bremerhafen eine Kiste mit *Lupulin*, das bekanntlich aus den abgesiebten Öldrüsen der frisch getrockneten weiblichen Blütenstände des Hopfens besteht, in Brand. (Chem.-Ztg. **17**. 916—18. 28/6.) Sachsse.

Edgar von Boyen, *Beiträge zur Ceresinfabrikation.* Bei der Darstellung von Ceresin aus Erdwachs geht infolge der Einw. der zur Entfärbung u. Desodorisierung nötigen H_2SO_4 ein Teil der Plastizität des Erdwachses verloren; immerhin ist Ceresin noch plastischer als Paraffin. Zur Reinigung erhitzt man das Erdwachs allmählich mit 18% einer Schwefelsäure, die 78% Schwefeltrioxyd enthält, auf 170—175°. Bei Temperaturen unter 160° bildet sich ein nur schwer trennbares Gemisch, während bei 100° eine Trennung des klaren Ceresins von einem Asphalt eintritt, der sich am Boden absetzt. Auch die Konzentration der Schwefelsäure ist auf die Trennbarkeit des Ceresins von den Nebenprodd. der Einw. der H_2SO_4 von Einfluſs. Das Ceresin, welches bei richtiger Behandlung mit Schwefelsäure erhalten wird, ist durchaus indifferent u. verkohlt beim Erhitzen mit der Säure nicht, sondern geht bei höheren Temperaturen zusammen mit den Säuredämpfen über. Um das Ceresin der Einw. des mechanisch wirkenden Reinigungspulvers zugänglich zu machen, muſs es neutralisiert werden, und dies geschieht am besten durch ein aus Blutlaugenrückständen bereitetes Pulver, welches Kohlenstoff in feinster Verteilung und hygroskopische Feuchtigkeit enthalten muſs. Als Reinigungspulver dient am besten Blutkohle, während Thon weder in geglühtem, noch in ungeglühtem Zustande wirkt. Durch eine Operation kann man niemals ganz reines Ceresin erhalten, weil der gebildete Säureasphalt, dessen Menge 25—30% beträgt, weitergehende Reinigung verhindert. Das nach der ersten Säurebehandlung, Entsäuerung und Reinigung erhaltene „naturgelbe Ceresin" wird deshalb nochmals denselben Operationen, aber unter Verwendung einer stärkeren Säure mit etwa 81% Anhydrid unterworfen. (Wird fortgesetzt.) (Z. angew. Ch. 1893. 414 bis 20. 15/7.) Bodländer.

Rob. Henriques, *Beiträge zur Kenntnis der Kautschuksurrogate.* Vor kurzem (**92**. II. 999) hatte Vf. ein einfaches Verf. angegeben zur quantitativen Trennung der Kautschuksurrogate vom vulkanisierten Kautschuk mittels alkoh. NaOH-Lsg. In der vorliegenden Arbeit behandelt Vf. eingehend die Zus. und Darst. dieser bis jetzt kaum untersuchten Kautschuksubstitute oder „Faktis". Man erhält sie durch Kochen von fetten Ölen mit S oder durch Behandlung von fetten Ölen mit SCl. Im Handel unterscheidet man zwei Sorten: weiſse und braune Faktis, die auch in chemischer Beziehung generelle Verschiedenheiten aufweisen.

Die weiſsen Faktis bilden schwach gelb gefärbte, krümelige, elastisch feste Massen von neutraler Rk. und wenig penetrantem, ölartigem Geruch. W. l. nichts aus ihnen heraus, Säuren und Alkalien ebenfalls nur geringe Anteile, und auch den meisten organischen Solvenzien gegenüber verhalten sie sich recht resistent. Charakteristisch für alle ist der relativ hohe Gehalt an Cl, der demjenigen an S kaum nachsteht. Da Cl weder durch W., noch durch Säuren extrahiert werden kann, so muſs Cl in organischer Bindung vorhanden sein. Die Unterss. Vfs. lehren, daſs die weiſsen Faktis durch Einw. von SCl auf fette Öle gewonnen werden, und daſs S u.

Cl von den Olen inkorporiert werden. Bei der Analyse der Faktis stimmung die bereits früher (loc. cit.) beschriebene Methode Vfs. b konz. HNO_3 und darauffolgender Schmelzprozefs. Zur Bestimm pen Faktis wurde der konz. HNO_3 festes $AgNO_3$ zugesetzt, um HCl beim Abrauchen zu vermeiden; nach dem Schmelzen wurde den unl. Ag-Verbb. (meist metall. Ag) abfiltriert, auf ein bestimm und in aliquoten Teilen S als $BaSO_4$, Cl durch Titrieren mit Ag (**92.** II. 991) bestimmt.

Über die chemische Zus. der im Handel vorkommenden und d hergestellten Kautschuksubstitute giebt nachstehende Tabelle Aufsc

	Handelsmuster				
	Weifse Faktis			Braune Faktis	
	A	B	C	A	B
S im Surrogat .	6,4	6,17	8,25	15,48	17,71
Cl im Surrogat .	5,0	5,86	8,88	0,7	0,36
W. im Surrogat .	0,85	1,0	—	—	—
Fettsäuregehalt .	90,45	73,58	—	—	—
S in den Fettss..	6,12	6,45	8,15	14,14	15,20
Cl in den Fettss.	0,83	0,43	—	—	—
Jodzahl d. Surrogats	30,9	31,0	32,6	42,0	42,0
Jodzahl der Fettss.	91,3	91,2	102,3	129,0	125,6
Acetylzahl . . .	—	—	—	—	—

	Rübölsurrogate		Mohnöl-surro-gate	Leinöl-Rüböl-surrog.	Ricinusöls
	aus frischem Öle	aus oxydiert. Öle	aus oxydiert. Öle	aus oxydiert. Öle	mit Minimum S_2Cl_2
S im Surrogat .	8,28	6,59	7,68	—	4,82
Cl im Surrogat .	7,62	5,95	7,44	—	6,70
W. im Surrogat .	—	—	—	—	—
Fettsäuregehalt .	86,89	87,95	74,90	—	85,35
S in den Fettss. .	8,34	6,54	8,32	—	5,32
Cl in den Fettss. .	wenig	wenig	—	—	0,26
Jodzahl d. Surrogats	32,5	20,9	33,6	42,8	35,2
Jodzahl der Fettss.	101,5	102,8	133,3	129,2	136,2 147,4 152,1
Acetylzahl . . .	31	—	—	—	—

Die früher vom Vf. als auffällig erklärte Erscheinung, dafs niedrige HÜBL'sche Jodzahlen zeigen, wird begreiflich, da die we nur S, sondern auch Cl in organischer Bindung enthalten. Die J auf 12 Stunden ausgedehnt werden unter öfterem Umschütteln der Zurücktitrieren des J mufs energisch geschüttelt werden. Weitere dafs unter der Einw. von SCl und O (aus der Luft oder aus dem S oxydiert wird und zur Bildung einer ölsubstituierten Schwefelsä der Entstehung des Türkischrotöles. Organische Schwefelsäureverbb Faktis nachzuweisen. — BRUCE WARREN hatte 1888 behauptet, d

mit SCl feste, in CS_2 unl., nicht trocknende dagegen in CS_2 l. Massen lieferten. Diese Angaben widersprechen den Beobachtungen Rochleder's, der Provenceröl mit SCl in eine kautschukähnliche, in Ä. unl. Substanz verwandelte, und dem DRP. Nr. 50282 von Sommer (vgl. auch Holde **33**. I. 866). Fette Öle vermischen sich glatt mit SCl. Nach wenigen Augenblicken aber tritt eine stürmische Rk. unter Entw. von SCl, gemengt mit sehr wenig HCl und SO_2, auf, und bald erstarrt die M. zu einer festen, elastischen, hellgelben M. Beim Liegen an der Luft verdunstet das überschüssige SCl u. die anhaftende Säure, und man erhält eine M. von neutraler Rk. Die Sommer'schen Vorschriften zur Darstellung fester Faktis erwiesen sich als unzureichend und ergaben nur zähflüssige Massen. Zur Erzielung fester, zerreiblicher Faktis sind folgende Zusätze von SCl erforderlich; für Leinöl 25—30%, für Mohnöl 30—35%, für Rüböl 20—25%, für Cottonöl 40—45%, für Olivenöl 20—25% u. für Ricinusöl 18—20%. Die deutschen weifsen Faktis werden zumeist aus Rüböl mit SCl hergestellt. Das vom Vf. aus frischem Rüböl gewonnene Prod. erwies sich als identisch mit dem Handelsmuster C. Der SCl-Verbrauch bei der Darst. der Faktis geht stark herab, wenn man trocknende Öle vorher durch mehrstündiges Erhitzen auf 200—250° oxydiert. Dementsprechend wurde auch gefunden, dafs das einzige natürliche Oxyfettsäureglycerid, das Ricinusöl, schon mit 20% SCl einen schönen, festen Faktis liefert, den Sommer bereits dargestellt hat. Schliefslich ermittelte Vf. in dem sogen. „löslichen Ricinusöl" oder „oxydiertem Castoröl" das Grundmaterial zur Darst. der englischen weifsen Faktis A und B. Dieses Öl ist oxydiertes, mit Luft geblasenes Castoröl.

Konstitution der Faktis. Da sich in den weifsen Faktis S und Cl in fast molekularen Verhältnissen vorfinden, so nimmt Vf. an, dafs S und Cl glatt dem Ölmolekül einverleibt werden und die freien Valenzen der Fettsäuren absättigen. Glycerin wird dabei nicht abgespalten. Einen Faktis mit der Jodzahl 0 konnte Vf. nicht darstellen, wohl aber einen solchen mit der Jodzahl 14 aus Ricinusöl. Beim Verseifen mit alkoh. NaOH-Lsg. werden die ungesättigten Fettsäuren zurückgebildet. Es scheint, dafs sich beim Verseifen der Faktis (oxydierte?) S-Derivate der Ölsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_2$ bilden, und dafs nur Ricinusölfaktis in Derivate der Oxy-Leinölsäure $C_nH_{2n-4}O_3$ übergeführt werden. Das an 1 C-Atom gebundene Cl scheint beim Verseifen mit 1 Atom H des benachbarten C-Atoms als HCl auszutreten. Die Annahme, dafs Cl durch Einw. des NaOH die Bildung von OH-Gruppen bewirke, wurde durch die Bestimmung der Acetylzahl widerlegt. Es ergaben sich sehr niedrige Acetylzahlen, niedrigere, als die betreffenden Öle selbst besitzen. Hierdurch wird zugleich bewiesen, dafs S nicht als HS-Gruppe in das Ölmolekül eingetreten ist, wie denn auch alle Merkaptanreaktionen versagten. Bei Bestimmung der Acetylzahl hat Vf. die beim Verseifen der Acetylfettsäuren abgespaltene und mit H_2SO_4 freigemachte Essigsäure abdestilliert und im Destillat titriert, ein Verf., das mit dem Verf. von Benedikt befriedigend übereinstimmende Ergebnisse lieferte.

Die braunen Faktis bilden im Handel teils dunkelbraune, ziemlich klebrige Stücke, teils ein Pulver. Sie werden durch Kochen der Öle mit viel S erhalten. Beim Verseifen mit alkoh. NaOH-Lsg. lösen sie sich glatt. Es scheint, dafs man zu ihrer Darst. Leinöl oder Leinöl-Rübölgemische benutzt. — W. Thomson hat auf den Cl- u. S-Gehalt der weifsen Faktis schon 1898 hingewiesen, aber viel zu niedrige Werte für S angegeben. (Chem.-Ztg. **17**. 634—38. Berlin-N. Lab. Vfs.) Hefelm.

Rob. Henriques, *Beiträge zur Kenntnis der Kautschuksurrogate.* Zu seiner Arbeit über diesen Gegenstand (vgl. vorst. Ref.) macht Vf. noch einige nachträgliche Bemerkungen. Erstlich ist die von ihm vorgeschlagene Modifikation der Benedict'schen Methode zur Bestimmung der Acetylzahl bereits von Lewkowitsch früher vorgeschlagen worden (wahrscheinlich in der Arbeit, über die **90**. II. 855 referiert wurde).

Zweitens war gezeigt worden, daſs oxydierte Öle weniger Chlorschwefel als frische verbrauchen, um in feste Kautschuksurrogate (Faktis) überzugehen, und daſs ferner die Jodzahlen dieser Surrogate u. ihrer Fettsäuren dazu dienen könnten, um auf die Natur des zu Grunde liegenden Öles Rückschlüsse zu machen. Da sich nun die Glyceride gesättigter Fettsäuren gegen Chlorschwefel indifferent verhalten, so war vorauszusehen, daſs man aus Gemischen solcher festen Fette und der gewöhnlichen Öle mit verhältnismäſsig weniger Chlorschwefel feste schwefel- und chlorärmere Faktis erzielen würde, deren Jodzahlen ebenfalls geringer wären als die der ungemischten Öle. Das ist in der That der Fall, und man kann z. B. durch Behandeln eines Gemisches von Rüböl u. Stearin oder Kokosfett mit Chlorschwefel zu Prodd. kommen, deren analytische Konstanten denen der Faktis aus oxydiertem Kottonöl sehr ähnlich sind.

Trotzdem ist eine Verwechslung mit Kottonölfaktis nicht wohl möglich, denn während die einheitlichen Faktis an sd. A. nur sehr wenig amorphe Anteile abgeben, werden die gesättigten Fette den Gemischen mit Leichtigkeit entzogen und bleiben nach Verdunstung des Lösungsmittels rein krystallisiert zurück. (Chem.-Ztg. 17. 916. 28/6.) SACHSSE.

Litteratur.

Richter, Dr. M. M., *Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien.* 8°. 55 S. Berlin 1893. ROBERT OPPENHEIMER (GUSTAV SCHMIDT).

Die meisten Selbstentzündungen von Benzin kommen beim Spülen der Stoffe in Benzin vor. Der Vf. hat beobachtet, daſs dabei wollene Stoffe positiv elektrisch geladen werden, das Benzinbad negativ, und konnte dies durch das Elektroskop und durch Funkenentziehung nachweisen. Auch gelang es häufig, künstliche Selbstentzündungen des Benzins durch die bei Ableitung der Ladungen entstehenden Funken herbeizuführen. Bei feuchter und staubhaltiger Luft wird die Elektrizität langsam ohne Funken entladen, und dabei entzündet sich das Benzin nicht; dies wird dadurch bestätigt, daſs in den Wintermonaten, in welchen die Luftfeuchtigkeit am geringsten ist, die meisten Selbstentzündungen vorkommen. Durch Zusatz von nur 0,1% eines *Antibenzinpyrin* genannten Stoffes, dessen Zus. der Vf. nicht angiebt, zum Benzin soll das Auftreten von elektrischen Ladungen beim Bewegen von Wolle in Benzin verhindert werden. — Es wäre zu wünschen gewesen, daſs der Vf. seine, anscheinend wichtigen Beobachtungen in minder schwülstiger Sprache vorgetragen hätte. —g—

Piesse, S., Parfümeriechemiker in London. *Chemie der Parfüme und Fabrikation der Seifen, Essenzen, Riechkissen, Pomaden etc.* Französische Ausgabe, herausgegeben von F. CHARDIN-HADANCOURT und K. MASSIGNON, Parfumeure, und G. HALPHEN, Chemiker im Handelsministerium. Klein 8°. VIII u. 397 S. Paris 1890. J. B. BAILLIÈRE & SÖHNE.

Das mit zahlreichen, gut ausgeführten Abbildungen versehene Werk bildet die Fortsetzung zu einem früher erschienenen Bande, in welchem die Geschichte der Parfümerie und die botanische oder zoologische Herkunft der natürlichen Riechstoffe behandelt wird. Der vorliegende Band beschäftigt sich mit dem Ursprung und der Natur der Riechstoffe, der Extraktion derselben aus den Pflanzen, den Eigenschaften, der Zusammensetzung und der Analyse der Essenzen, der künstlichen Darstellung von Riechstoffen, der Fabrikation der Seifen und der Untersuchung der in der Parfümerie angewandten Rohstoffe (A., Essigsäure, NH_3, Farbstoffe etc.) und giebt zum Schluſs eine sehr umfangreiche Zusammenstellung von Rezepten für die Herstellung der verschiedensten kosmetischen Gegenstände. Fast in allen Teilen des Buches wird der organische wie der analytische Chemiker wertvolle Aufschlüsse finden; die Angaben über die Zus. der natürlichen Essenzen und über die Methoden für ihre Untersuchung entsprechen, so weit es ersichtlich war, dem heutigen Stande der Forschung. —g—

Möller, Max, Professor an der Herzogl. Technischen Hochschule zu Braunschweig. *Das räumliche Wirken und Wesen der Elektrizität und des Magnetismus.* Mit 8 Text-Abbildungen und 3 Tafeln. 8°. X u. 73 S. Hannover — Linden 1892. MANZ & LANGE.

Der Vf. geht von der Annahme eines dem Gasdruck vergleichbaren Ätherdruckes aus, dessen Gröfse lokal durch den von elektrischen Schwingungen ausgehenden Wellendruck verändert wird. Zwischen den Polen zweier Magnete ist der Ätherdruck kleiner oder gröfser als der in dem umgebenden Raume, und dadurch finden Anziehungen oder Abstofsungen ihre Erklärung. Da die allgemein verständlich dargelegten eigenartigen Anschauungen des Vfs. auch auf die unter Entwicklung von Wärme oder von galvanischen Strömen vor sich gehende chemische Vereinigung zweier Atome ausgedehnt sind, können dieselben auch dem Chemiker mancherlei Anregung bieten. —g—

Pulfrich, Dr. C., Privatdozent an der Universität Bonn und Assistent des physikalischen Instituts. *Das Totalreflektometer und das Refraktometer für Chemiker, ihre Verwendung in der Krystalloptik und zur Untersuchung der Lichtbrechung von Flüssigkeiten.* Mit 4 lithographierten Tafeln und 45 Figuren im Text. Leipzig 1890, WILHELM ENGELMANN.

Die Bedeutung der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Stoffe und deren Wichtigkeit für die theoretische sowohl wie für die analytische Chemie wird je länger je mehr erkannt. Aber auch die feste Überzeugung, dafs durch Anwendung physikalischer Messungen manche sonst unlösbare analytische Aufgaben gelöst werden können, und dafs zur Identifizierung chemischer Verbb. Schmelzpunkt und Siedepunkt nicht immer ausreichen, konnte die Chemiker nicht veranlassen andere Eigenschaften der Körper zu studieren, solange die Schwierigkeiten der Ausführung physikalischer Neuerungen grofs waren und noch gröfser erschienen; selbst die Aussicht, Konstitutionsfragen auf physikalischem Wege sicherer zu lösen, als durch stark eingreifende chem. Operationen und die Möglichkeit, manche chem. Frage auf diesem Wege der Entscheidung zugänglich zu machen, war kein genügendes Reizmittel. Erst als einfache Methoden u. einfache Apparate die Best. physikalischer Konstanten erleichterten, wurden diese Bestimmungen zum grofsen Nutzen der theoretischen und der analytischen Chemie häufiger ausgeführt. Die Bestimmung der Lichtbrechung und Lichtzerstreuung, deren Bedeutung längst eingesehen war, ehe sie allgemein ausgeführt wurde, gehört erst seit der vom Vf. angegebenen Konstruktion des Refraktometers zu den in den Laboratorien häufiger ausgeführten Operationen. In dem vorliegenden Buche bespricht der Vf. die Theorie der von ihm konstruierten optischen Instrumente, deren Konstruktion, die Methoden für deren Benutzung, die Leistungsfähigkeit der Methoden u. a. Während das Refraktometer mehr für Chemiker bestimmt ist, dient das Totalreflektometer krystalloptischen Untersuchungen, die durch des Vfs. Apparat gleichfalls eine grofse Vereinfachung und Anschaulichkeit erfahren, Die Beschreibung ist durchweg klar und auch für den mit der Krystalloptik wenig Vertrauten leicht verständlich, so dafs zu erhoffen ist, dafs durch des Vfs. Darstellung auch dieses vielfach als unzugänglich angesehene Gebiet dem Verständnis vieler Fachgenossen erschlossen werden wird. —g—

Pizzighelli, G., kaiserl. und königl. Major der Geniewaffe. Anleitung zur Photographie für Anfänger. 5. Auflage. Mit 142 Holzschnitten. Kleine 8° VIII und 254 S. Halle a. S. 1893. WILHELM KNAPP.

Bei der immer gröfseren Bedeutung, die die Photographie auch für die wissenschaftlichen und praktischen Aufgaben des Chemikers gewinnt, und bei den grofsen Fortschritten, die andererseits die Photographie der Chemie verdankt, ist eine genaue Kenntnis der photographischen Prozesse, ganz abgesehen von deren allgemeinem Interesse, für jeden Jünger unserer Wissenschaft von Wichtigkeit. Die vorliegende, kurzgefafste Anleitung ist zur Einführung in die praktische Photographie zu empfehlen, und dafs innerhalb fünf Jahren fünf Auflagen derselben erscheinen mufsten, beweist am besten die Brauchbarkeit des Buches. Durch kurze Anleitungen, erprobte Rezepte und gut ausgeführte Abbildungen läfst er die für die Aufnahme von Landschaften und Personen nötigen Kenntnisse leicht erwerben. Die Ausführung schwierigerer Operationen, wie sie für Aufnahmen von wissenschaftlichem Interesse nötig sind, ist nicht besprochen, aber der Lsg. dieser Aufgaben mufs eine genaue Kenntnis der

Grundoperationen vorangehen, und diese kann leicht an der Hand worben werden.

Dölter, Dr. C., o. Professor der Mineralogie an der k. k. Allgemeine chemische Mineralogie. Mit 14 Figuren im Leipzig 1890. WILHELM ENGELMANN.

Während die Aufgaben der beschreibenden Mineralogie nahez die geometrische und die physikalische Krystallographie theoreti u. fast zu einem gewissen Abschluſs gebracht sind, bildet die chem noch nicht viel mehr als eine Aneinanderreihung von Thatsachen, fü Verknüpfung nur wenig geschehen konnte. Der lange Zeit als grund Begriff der Isomorphie scheint seine Bedeutung gänzlich einzubüſ völlig verschiedene Substanzen sich isomorph mischen, chemis Mischungen in allen Verhältnissen, sondern Doppelverbb. geben, di den Komponenten verschieden sind. Auch das vorliegende Buch einer einheitlichen Auffassung des Gebietes der chemischen Mine das darf ihm aber nicht als Fehler angerechnet werden, sondern sein Verdienst zu betrachten, daſs nicht vorgefaſsten Ansichten z sachen eine falsche Beleuchtung erfahren. Die Wege, auf denen der chemischen Mineralogie in eine Wissenschaft erreicht werden kan und hier ist es namentlich freudig zu begrüſsen, daſs der Vf., der Wege, die Mineralsynthese, erfolgreich beschritten hat, gerade land bisher sehr vernachlässigte Gebiet eingehend behandelt. Es quantitative Analyse, sowie die qualitative Unters. der Mineralien mikrochemische Rkk., die Isomorphie und Isomerie, die Zers. der M Bildung in der Natur in klarer Weise besprochen und die — bi wenig genügenden — experimentellen Daten zur vorläufigen Fests Struktur der einzelnen Mineralien benutzt. Das Buch wird Chem logen reiche Belehrung und vielfache Anregung geben.

Lunge, Dr. Georg, Professor der technischen Chemie am eid technikum zu Zürich, Handbuch der Sodaindustrie u. ihre Zweite vollkommen umgearbeitete Auflage. Erster Band: Handbuc säurefabrikation. XIX. und 832 S. Braunschweig 1893. Fr.

Der durch seine vieljährige verdienstvolle Thätigkeit auf dem industrie rühmlichst bekannte Vf. hat sich den dankenswerten Müh vor 15 Jahren zuerst erschienenes Handbuch der Schwefelsäurefabri neu zu bearbeiten. Hat schon die erste Auflage nicht nur in Deu auch in ihrer englischen u. französischen Übersetzung weit über D die allgemeinste Anerkennung erfahren, so dürfte dies bei der vo wohl in noch höherem Maſse der Fall sein. Überall trägt das V des durch eigene wissenschaftliche Forschungen und durch lang Erfahrungen gereiften, sein Fach völlig beherrschenden Meisters un überreichen Inhalt einen Schatz theoretischen und praktischen Wis ein Werk ähnlicher Richtung in der deutschen Litteratur aufzuwei

Was das Verhältnis der zweiten zur ersten Auflage betrifft letzterer, um den Inhalt nicht über Gebühr anschwellen zu lassen Abschnitte durch Weglassung mancher nicht mehr im Gebrauche s u. Verf. wesentlich gekürzt werden. „Trotz dieser Auslassungen, d seiten und einen groſsen Teil der Abbildungen ausmachen, ist welcher die Schwefelsäurefabrikation behandelt, weit stärker, al Statt 611 Textseiten und 309 Abb. enthält er 832 Textseiten un denen etwa 160 neu sind. Doch bedeutet das nicht, daſs etwa Menge neuen Stoffes einfach zu dem alten hinzugefügt worden i Alles ist gründlich überarbeitet worden; kaum eine Seite steht ersten Auflage; groſse Teile aller Kapitel, zuweilen das Ganze, sind geschrieben worden. Dies ist in Wirklichkeit keine z sondern ein ganz neues Werk, für das die erste Auflage lage und Hauptquelle gedient hat."

Die Ausstattung trägt das vornehme Gewand der VIEWEG'sc

nicht bloſs in Papier u. Druck, sondern auch ganz besonders in bezug auf die in vorzüglichen Holzschnitten (nicht Zinkographien) ausgeführten Abbildungen. K—n.

Schorlemmer, Carl, Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen oder der organischen Chemie. Zugleich als zweiter Band von ROSCOE-SCHORLEMMER's kurzem Lehrbuch der Chemie. Dritte verbesserte Auflage. Zweite Hälfte; zweite Abteilung. Braunschweig 1892. Fr. VIEWEG & SOHN.

Dieser Band enthält nach kurzer Abhandlung des Bindegliedes zwischen Benzol und Naphtalin, der Indengruppe, zunächst die groſse Gruppe des Naphtalins mit dem Acenaphten, Pyren, Diphenyl und den wichtigsten Azofarbstoffen, welchen sich das Fluoren, Phenanthren, Reten, Phenylnaphtalin, Chrysen und andere verwandte Gruppen anschlieſsen. Es folgen dann: die Diphenylmethangruppe mit dem Indigoblau und der Indigfärberei, die Anthracengruppe mit dem Alizarin und der Krappfärberei, die Triphenylmethangruppe mit ihren zahlreichen Derivaten, den Anilinfarbstoffen, die Verbb. der Tetrolgruppe, das Tiophen, Pyrrol, die Pyrazole mit dem Antipyrin, die Triazolgruppe und zum Schlusse die Thiazolverbb.

Die einzelnen Körper sind nach den Ergebnissen der neuesten chemischen Forschung, namentlich auch hinsichtlich ihrer Konstitution, thunlichst ausführlich erläutert, während bei allen technisch oder medizinisch wichtigen Verbb. ihre zweckmäſsigste Bereitung und Anwendung nach den inzwischen gesammelten reichen Erfahrungen angegeben ist.

Die vorliegende Abteilung gewährt somit klaren Überblick über einen groſsen und wichtigen Teil der modernen organischen Chemie in Theorie und Praxis und bildet gleich der vorigen Abteilung ein geschlossenes Ganzes. —r.

Kiſsling, Dr. Richard, Der Tabak im Lichte der neuesten naturwissenschaftlichen Forschungen. Kurz gefaſstes Handbuch der Tabakkunde für Tabakbauer, -händler und -fabrikanten, sowie für Ärzte u. Chemiker. gr. 8°. VIII. und 278 S. Berlin 1893. PAUL PARRY.

Eine mit vielem Fleiſs bearbeitete wissenschaftlich geordnete Zusammenstellung der in den verschiedensten Zeitschriften veröffentlichten Arbeiten, vorwiegend agrikulturchemischen Inhaltes, wobei die Beziehungen des Tabaks zur Chemie in den Vordergrund treten. Vorausgeschickt ist eine Einleitung geschichtlichen, geographischen, botanischen und handelswissenschaftlichen Inhaltes. Die darauf folgenden Abschnitte des Buches behandeln: 1. Die Chemie des Tabaks im engeren Sinne, 2. den Tabaksbau, 3. die Trocknung u. Fermentation, 4. die Tabaksfabrikation, 5. den Tabaksgenuſs. —r.

Erdmann, Dr. Hugo, und **Bender, Dr. Adolf**, Chemische Präparatenkunde. Band 1: Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate. Mit 102 in den Text gedruckten Abbildungen. VIII. und 530 S. Stuttgart 1893. FERD. ENKE.

Das Werk soll dem wissenschaftlichen Chemiker eine Anleitung zur Darst. der für seine Arbeiten nötigen Präparate geben, und auſserdem soll ihm der Techniker und Pharmazeut die für ihn wünschenswerten Angaben entnehmen können. Der Allgemeine Teil des vorliegenden ersten Bandes handelt von den wichtigeren chemischen Operationen (Krystallisation, Präzipitation, Filtrieren, Dialyse, Abdampfen etc.) mit zahlreichen, gut ausgeführten Abb. Im Speziellen Teil sind die Elemente und die wichtigeren Verbb. derselben einzeln besprochen, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften aufgeführt, u. die Methoden zu ihrer Darst. beschrieben. Ein Urteil behalten wir uns vor bis nach Vollendung des Werkes. —r.

Biedermann, Dr. Rudolf, Chemikerkalender 1893. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner etc. 14. Jahrgang.

Die wesentlichste Neuerung, welche der Chemikerkalender in diesem Jahre darbietet, ist die Neubearbeitung der Tabelle, in welcher von den meisten organischen Körpern Molekulargewicht, Krystallform, Farbe, Volumgewicht, Schmelz- und Siedepunkte, Löslichkeitsverhältnisse in W., A., Ä. u. bisweilen noch in anderen Lösungsmitteln angegeben werden. An der Zusammenstellung dieser Tabelle, welche die wichtigsten Eigenschaften von etwa 2300 chemischen Körpern aufzählt, haben sich RICH. MEYER u. GEORG WALZ beteiligt. — Die Beilage bringt zuerst einen Nekrolog nebst Portrait von A. W. v. HOFMANN u. dann zahlreiche Tabellen zu Mathematik,

Maſs und Gewicht, Wärme, Ausdehnung, Dampfspannung, Barometrie, Schall, Licht, Elektrizität, Magnetismus, Elastizität, Diffusion u. Kapillarität, Volumgewicht. —r

Wichelhaus, Dr. H., Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit. Braunschweig 1893. Vieweg & Sohn.

Diese Schrift stellt in ganz kurzer Fassung die Hauptresultate der Chemie, die sich in Zahlen und Worten ausdrücken lassen, zusammen. Aufserdem wird ein Überblick über die gewerblichen Gebiete gegeben, auf welchen sich der Einfluſs der Chemie im allgemeinen geltend macht. Die Kürze und Bestimmtheit aller Angaben macht es dem Leser aufserordentlich leicht, sich ein Bild von der „Wirtschaftlichen Bedeutung chemischer Arbeit" zu machen. Hierdurch soll bewiesen werden, daſs alles, was seit Liebig für die Einrichtung und Erhaltung chemischer Institute aufgewendet worden ist, sich tausendfältig gelohnt hat. Aufserdem wird dadurch eine klare Vorstellung von dem weitgreifenden Einfluſs dieser Wissenschaft u. für den praktischen Chemiker zugleich ein Hinweis auf die Gebiete geschaffen, deren Bearbeitung sich gelohnt hat und lohnen wird. K—n.

Fahlberg, List & Co., Saccharinfabrik, Salbke-Westerhüsen a. Elbe. Saccharin (Benzoësäuresulfinid). Deutsche Ausgabe.

Eine vollständige Monographie über das Saccharin, enthaltend alle seit seiner Entdeckung auf Grund wissenschaftlicher Forschungen und praktischer Erfahrung gewonnenen Resultate; verfaſst von Dr. Adolf List gelegentlich der Weltausstellung zu Chicago und gleichzeitig in englischer, französischer und deutscher Sprache erschienen. Der reichhaltige Stoff ist wissenschaftlich geordnet und im I. Teil in folgende Kapitel abgeteilt: Allgemeines über das Saccharin; Eigenschaften des S.; Nährwert des S.; Chemisch-physiologisches Verhalten des S. und seine Wirkung auf den tierischen und menschlichen Organismus; Wirkung des S. bei lang fortgesetztem Gebrauche; Unschädlichkeit des S.; Saccharin und die Tierwelt; Nachweis des S.; Prüfung des S. auf seine Reinheit. — Der zweite, 142 Seiten umfassende Teil bespricht die mannigfachen Anwendungen und Benutzungsweisen des S. im Haushalte und täglichen Leben, in der Pharmazie, in der inneren Medizin und in der Industrie unter Beigabe von zahlreichen Rezepten. —r.

Eder, Dr. Josef Maria, Prof. an der technischen Hochschule in Wien. Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1893. 7. Jahrgang. Mit 145 Holzschnitten und Zinkotypien im Texte und 34 artistischen Tafeln. Kl. 8°. X. und 586 S. Halle a. S. 1893. Wilh. Krapp.

Der vorliegende 7. Jahrgang dieses Werkes zeichnet sich wiederum durch einen ungemein reichen Inhalt aus. Er erhält in seinem ersten Teile 87 Originalabhandlungen namhafter Autoren auf dem Gebiete der Photographie u. Reproduktionskunst, reich illustriert durch Abbildungen. — Der zweite Teil enthält einen Bericht über die Fortschritte der Photographie in den Jahren 1891 u. 1892, 200 Druckseiten umfassend. K—n.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen der Alizarincyaninreihe.* In derselben Weise, wie durch Schwefelsäureanhydrid nach Patent Nr. 65 375, kann das Anthrachryson auch durch andere Sauerstoff abgebende Substanzen, z. B. durch Braunstein oder Bleisuperoxyd in Farbstoffe der Alizarincyaninreihe übergeführt werden. Man kann die Oxydation mit wechselnden Mengen von Braunstein je nach der Höhe der Temperatur und Dauer der Rk. vornehmen. Bei niederer Temperatur entsteht nicht direkt das Cyanin, sondern ein sogen. Dichinon, als Zwischenprod. Beide dürften mit den entsprechenden Verbb. des Patentes Nr. 64 418 identisch sein. Durch Reduktionsmittel verwandelt sich das Dichinon in das Cyanin; dieselbe Umwandlung erfolgt schon beim Erwärmen in der schwefelsauren Lsg., sowie mit W. oder verd. Säuren. (Patentbl. **14**. 482. DRP. 68 123. 3/12. 91. — VII. Zus.-Pat. zu 62 018. 12/6. 90.; C. **92**. II. 343 u. VI. Zus.-Pat. zu 68 114 vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von alkylsubstituierten alkaliechten Farbstoffsulfosäuren der Triphenylmethanreihe.* Durch Kondensation von alkylierten Diamidobenzhydrolen mit alkylierten Methanilsäurederivaten entstehen Triphenylmethanleukosulfosäuren, welche bei der Oxydation violette Farbstoffsulfosäuren liefern, welche durch ihr Egalisierungsvermögen u. ihre Echtheit gegen Alkali hohe technische Bedeutung besitzen. Sie verdanken diese Eigenschaft der in Metastellung zum Amidorest befindlichen Sulfosäuregruppe im Phenylkern. Als besonders wertvoll haben sich die Dimethyl-, Diäthyl-, Methylbenzyl-, Äthylbenzyl- und Dibenzylanilin-m-sulfosäuren erwiesen. Die Kondensation wird unter Anwendung von verd. Salzsäure oder Schwefelsäure in wss. Lsg. bewerkstelligt, die Oxydation der Leukosäuren mittels Bleisuperoxyd in saurer Lsg. Die Farbstoffe färben Wolle im sauren Bade blau, in der Nuance des Baumwollblau R des Handels; aus der wss. Lsg. werden sie mit Sulfat in messinggelben Krystallen ausgefällt. (Pbl. **14**. 539. DRP. 68 291. 14/10. 91.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer direkt färbender Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenoläthern.* Nach den Angaben des Hauptpatentes und dessen Zusätzen entstehen durch Einw. der Tetrazoverbb. der Diamidodiphenoläther auf gewisse Dioxynaphtalinsulfosäuren wertvolle blaue Disazofarbstoffe. Ebenso wichtige Produkte werden erhalten, wenn man in diesem Verf. die Dioxynaphtalinmonosulfosäure C anwendet, welche auf folgende Weise dargestellt wird: Man sulfuriert die $\alpha_1 \alpha_2$-Naphtolmonosulfosäure durch gelindes Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure und verschmilzt die so erhaltene α-Naphtoldisulfosäure mit Alkali bei 250°. Beim Lösen der Schmelze in Salzsäure krystallisiert das saure Natronsalz der neuen Säure in seideglänzenden Blättchen. Die mit Hilfe dieses Produktes dargestellten Farbstoffe zeigen die wertvolle Eigenschaft, auch bei künstlicher Beleuchtung sehr grünblau zu erscheinen. (Patentbl. **14**. 566. DRP. 68 344. 26/11. 89. VI. — Zus.-Pat. zu 38 802. 19/11. 85. — C. **87**. 587 und V. Zus.-Pat. zu 63 952. — C. **92**. II. 1086.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung einer neuen Dioxynaphtalindisulfosäure.* Wenn man die in der Patentschrift Nr. 56 058 beschriebene Naphtosulfodisulfosäure oder die entsprechende Naphtoltrisulfosäure, bezw. deren Salze mit Ätzalkalien mit oder ohne Anwendung von Druck auf Temperaturen von 170—250° C. erhitzt, so erhält man eine einheitliche Dioxynaphtalindisulfosäure in nahezu quantitativer Ausbeute, welche die Konstitution $\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2$ besitzt. Sie verhält sich wie eine vierbasische Säure; die wss. alkal. Lsg. fluoresziert stark violettblau; durch Eisenchlorid entsteht in neutraler Lsg. eine grasgrüne Färbung. Mit Diazoverbb. vereinigt sich die Säure auch in schwach saurer Lsg. zu Beizenfarbstoffen, welche dadurch ausgezeichnet sind, dafs man mit demselben Farbstoff auf verschiedenen Beizen Nüancen vom Scharlachrot bis zum tiefsten Blauschwarz erzeugen kann. Wegen dieser charakteristischen Eigenschaften werden diese Prodd. als „Chromotrope" u. die beschriebene Dionynaphtalindisulfosäure ($\alpha_1 \alpha_2 \beta_2 \beta_2$) als „Chromotropsäure" bezeichnet. (Patentbl. **14**. 434. DRP. 67 563. 11/5. 90.)

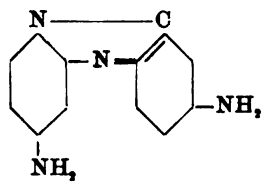
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Alizarincyaninen und deren Chinonen aus Oxychrysazin.* Oxydiert man nach dem Verf. des Hauptpatentes Oxychrysazin in schwefelsaurer Lsg. mit Braunstein, so erhält man sog. Anthradichinone, und zwar zunächst das Chinon des Alizarinpentacyanins des Patentes Nr. 66 153, bei weiterer Oxydation ein Gemenge der Chinone des Alizarinhexacyanins u. des -hexaanthrachinons. Die Oxydation verläuft also hier genau so, wie bei Anwendung von Alizarinbordeaux im Patent Nr. 66 153, und man erhält Produkte, welche mit den entsprechenden des genannten Patentes identisch sind. (Patentbl. **14**. 482. DRP. 68 114. 4/3. 91. — VI. Zus.-Pat. zu 62 018. 12/6. 90.; C. **92**. II. 343 u. V. Zus.-Pat. zu 68 113 vorstehend.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1 \alpha_2$-Napthylendiamin.* Im Anschluss an das Verf. des Hauptpatentes wurde gefunden, dafs sich die gleichen Farbstoffe erhalten lassen, wenn man an Stelle des Acetnaphtylendiamins Nitronaphtylamin anwendet u. dementsprechend an Stelle der Verseifung des Acetylfarbstoffes die Reduktion der Nitrogruppe treten läfst. Die letztere gelingt ohne Zerfall der Azogruppe nur glatt bei

Anwendung sog. alkalischer Reduktionsmittel, wie Traubenzucker, Zinnoxydul, staub, Schwefelalkali u. dergl. Die Herstellung der Nitroazofarbstoffe erfolgt in üblichen Weise; zur Reduktion werden diese in warmem W. gelöst und z. B. 50—60° mit so viel Schwefelnatrium versetzt, bis beim Ansäuern reichliche von Schwefelwasserstoff sich entwickeln. Die Reduktion ist binnen kurzer Zeit endigt; der Farbstoff wird durch Zusatz von Säure u. Kochsalz ausgefällt. (Pat. 14. 482. DRP. 68 022. 30/6. 91. — Zus.-Pat. zu 67 426. 28/6. 91. — C. 93. I. 1

J. Horadam, Düsseldorf-Grafenberg, *Darstellung von Aquarellfarben.* Die Herstellung geschieht in der Weise, daſs man die betreffenden Aquarellfarben mit gly cholsäurefreier Taurocholsäure, bezw. deren Salzen oder mit Taurin versetzt. Der behandelte Aquarellfarben geben beim Malen einen sehr gleichmäſsigen Farbenauf (Patentbl. 14. 566. DRP. 68 426. 27/8. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstel von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus m-p-Diamidophenylbenzimida* Entgegen den Angaben HÜBNER's erhält man beim Behandeln von Benzanilid einem Gemisch von starker Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat ein Trini benzanilid, das bei der Reduktion ein sehr beständiges Triamin vom F. 185° lie Beim Erhitzen dieser Verb. auf höhere Temperatur entsteht unter Wasserabspal das m-p-Diamidophenylbenzimidazol von der Konstitution:



Diese Verbindung ist wl. in W., ll. A. und Aceton; ihr F. liegt über 250°. mineralsauren Salze sind äuſserst ll. in W mit Natriumnitrit erhält man eine Tetr verbindung, die sich mit Phenolen, Naphtol deren Sulfo- u. Carbonsäuren zu substanti Farbstoffen vereinigt, welche weniger empfindlich sind, wie die sogen. Congo stoffe. Man kann auch hier, ebenso wie b Benzidin, die Amidogruppen mit den gleichen oder mit verschiedenen Komponen vereinigen. (Patentbl. 14. 538. DRP. 68 237. 13/5. 92.)

W. Read jun., Needham, Grafschaft Norfolk, Staat Massachusetts, V. St. A *Darstellung eines Lösungsmittels für Schellack und ähnliche Harze.* Versetzt ein Gemenge aus Petroleumnaphta (Benzin) u. Kohlenteernaphta (Benzol) mit A., so scheidet sich ein Nd. von harziger und etwas öliger Beschaffenheit aus, dessen Entfernung eine klare und farblose Fl. erhalten wird, welche nach Zu einer weiteren Menge Methyl- oder Äthylalkohol sich als ein sehr geeignetes M zum Auflösen von Schellack und solchen Harzen erwiesen hat, die bei Anwend von Methyl- oder Äthylalkohol allein nicht aufgelöst werden können. Zur Her lung dieses Lösungsmittels vermischt man Petroleumnaphta (Benzin) u. Kohlente naphta (Benzol) etwa zu gleichen Teilen und setzt der Mischung eine geringe Me Öl (Ricinusöl) zu, um die Vereinigung zu beschleunigen. Zu diesem Gemenge man etwa $^1/_8$ Gewichtsteil A., trennt die abgeschiedenen Öle und Harze und ver die klare Flüssigkeit mit einer weiteren Menge Alkohol. (Patentbl. 14. 435. D 67 971. 19/6. 92.)

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. **Rössler**, Frankfurt a. *Darstellung von Ferricyansalzen.* Bei der Oxydation der Ferrocyansalze zu Fe cyansalzen werden letztere in unreinem Zustande erhalten, da ihnen entweder Oxydationsmittel selbst, wie Chlor, Brom, oder bei Anwendung des elektri Stromes das durch diesen gebildete Ätzkali beigemischt bleibt. Diesen Übel vermeidet man, wenn man die Oxydation in Gegenwart von Erdalkalisalzen Ferrocyanwasserstoffsäure oder deren Erdalkali-Alkalidoppelsalzen vornimmt, z nach der Gleichung:

$$3Ca_2FeCy_6 + 7K_4FeCy_6 + 2KMnO_4 = 10K_3FeCy_6 + 2MnO + 6CaO.$$

Die geringe Menge des etwa in Lösung gegangenen Ätzalkalis läfst sich durch Kohlensäure oder Schwefelsäure entfernen. (Patentbl. 14. 666. DRP. 69 0 19/12. 91.)

Gewerkschaft Messel zu Grube Messel bei Darmstadt, *Abscheidung von hydroxylierten organischen Körpern aus wässerigen Lösungen.* Die Lägg. werden bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Überschufs von Bleisulfatpaste angerührt u. allmählich mit einer verd. Lsg. von kaustischen oder kohlensauren Alkalien bis zur schwach alkalischen Rk. versetzt:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2NaOH + PbSO_4 = C_6H_4(O_2Pb) + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Der Nd. der Bleiverb. wird hierauf mit Schwefelsäure zerlegt u. das dabei entstehende Bleisulfat kann immer wieder von neuem verwendet werden. (Patentbl. **14**. 646. DRP. 68 944. 12/6. 92.)

F. Valentiner, Leipzig-Plagwitz, *Darstellung von Parabutylxylolsulfosäure.* Ein Gemisch von Isobutylalkohol und Metaxylol (vom F. 137°) wird unter guter Abkühlung in 5 Teile konz. Schwefelsäure von 66° B. eingetragen. Nach dem Verdünnen mit W. und Entfernen des noch unangegriffenen Kondensationsproduktes wird die Paraisobutylxylolsulfosäure durch Kochsalz gefällt. (Patentbl. **14**. 667. DRP. 69 072. 20/8. 90.)

P. Fritsch, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Monochloraceton.* Da die bei der üblichen Chlorierung von Aceton auftretende Salzsäure auf das Aceton (unter Bildung von Mesityloxyd) kondensierend einwirkt, und so nur ein unreines Chloraceton erhalten wird, so wird dem Aceton vor dem Einleiten des Chlors ein salzsäurebindendes Mittel (z. B. Marmor) zugesetzt. (Patentbl. **14**. 667. DRP. 69 039. 26/10. 92.)

F. Krafft und **A. Roos**, Heidelberg, *Darstellung von einfachen oder gemischten Äthern der Fettreihe mittels aromatischer Sulfosäuren.* Zur Gewinnung von einfachen Ä. läfst man einen A. der Fettreihe, am besten bei einer über 100° liegenden Temperatur, auf eine Mono- oder Disulfosäure der aromatischen Reihe einwirken; im Destillat befindet sich dann der betreffende Ä. und W. neben unzersetztem A. Die Bildung des Ä. verläuft dabei nachweislich in zwei Phasen:

$$C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5OH = C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + H_2O;$$
$$C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5.SO_2.OH + C_2H_5.O.C_2H_5.$$

Die Sulfosäure kann immer wieder verwendet werden, so dafs sie z. B. mehr wie das Hundertfache ihres Gewichts von Äthylalkohol in Äthyläther überzuführen vermag. Man kann natürlich auch in der Weise verfahren, dafs man zunächst den entsprechenden Sulfosäureester durch Auflösen des Sulfochlorids in einem Überschufs des A. und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur gewinnt und dann auf diesen den betreffenden A. einwirken läfst:

$$C_6H_5.SO_2Cl + C_2H_5OH = C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + HCl;$$
$$C_6H_5.SO_2.OC_2H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5.SO_2OH + C_2H_5.O.C_2H_5.$$

Dieses Verf. empfiehlt sich namentlich für Alkohole von höherem Molekulargewicht. Um einen gemischten Ä. (z. B. Methylpropyläther) zu gewinnen, erhitzt man eine Mischung der beiden in Betracht kommenden Alkohole (z. B. Methylalkohol und Propylalkohol) mit einer Sulfosäure. (Patentbl. **14**. 667. DRP. 69 115 30/8. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Amidophenoläthern.* Die bisher übliche Methode zur Darst. der Amidophenoläther (durch Ätherifizierung der entsprechenden Nitrophenole und Reduktion der erhaltenen Nitroäther) hat mancherlei Übelstände, die durch vorliegendes Verf. beseitigt werden. Dieses besteht darin, dafs man zunächst durch Einw. von Benzaldehyd auf die Amidophenole die Benzylidenverbb. derselben (z. B. Benzyliden-p-amidophenol) darstellt, diese nach bekannten Methoden in die entsprechenden Ä. (z. B. Benzyliden-p-amidophenoläthyläther) überführt und letztere durch Behandeln mit verd. Säuren in Benzaldehyd (der von neuem für die Gewinnung der Benzylidenverb. des Amidophenols verwendet wird) und Amidophenoläther (z. B. Phenetidin) spaltet. Die Ausbeute ist quantitativ. (Patentbl. **14**. 646. DRP. 69 006. 12/10. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Thiosalicylsäure und o-Sulfobenzoësäure.* Die Gewinnung der Thiosalicylsäure

beruht auf dem Verhalten der o-Diazobenzoësäure gegen Schwefelwasserstoff, welch aus den Lagg. derselben eine rote Verb. von der Zus. $C_6H_4<^{N=N-SH}_{CO_2H}$ fällt, d durch Kochen mit W., leichter mit Alkalien, kohlensauren Alkalien oder Ammoniak un Stickstoffabspaltung in die Thiosalicylsäure, $S_2(C_6H_4CO_2H)_2$, übergeht. An Stelle v Schwefelwasserstoff können auch die Sulfide, Sulfhydrate der Alkalien, von Amm niak oder der alk. Erden, ferner die Salze der Thiokohlensäure, u. zwar am bes die Xanthogenate, verwendet werden. Bei Benutzung der letzteren liefert die schwef haltige Diazoverb. beim Erwärmen mit W. nicht direkt Thiosalicylsäure, sondern d Derivat derselben $C_6H_4<^{S(CS.OC_2H_5)}_{CO_2H}$, welches erst durch Verseifen mit Alkalien i Thiosalicylsäure übergeht. Aus der Thiosalicylsäure wird durch Oxydation (besonde mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat) die o-Sulfobenzoës. erhalten. (Patentbl. **14**. 667. DRP. 69073. 7/11. 91.)

F. v. Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden. *Darstellung von Chlor oxybenzoësäure.* Unter Benutzung des im Patent Nr. 60637 angegebenen Verfahr geschieht die Herstellung von Mono- und Dichlor-p-oxybenzoësäure in der Wei daſs man auf 1 Mol. p-Oxybenzoësäure in Ggw. einer indifferenten Fl. (z. B. Essig Schwefelkohlenstoff etc.) 1, bezw. 2 Mol. Chlor in freiem Zustande oder in Form v Chlor erzeugenden Gemischen, wie Salzsäure und chlorsaure, bezw. unterchlorigsa Salze einwirken läſst. Beide Säuren dienen zur Herstellung von Brenzkatechin u Pyrogallol. (Patentbl. **14**. 668. DRP. 69116. 11/9. 92.)

Dahl & Co., Barmen. *Darstellung von p-Äthoxyacetylamidochinolin.* An Stel des im Hauptpatent angewendeten o-Äthoxychinolins wird das p-Äthoxychinolin e weder als solches oder in Form des schwefelsauren Salzes oder mit Salpeterschwef säure in das p-Äthoxynitrochinolin (F. 111°) übergeführt, dieses mit einem d der üblichen Reduktionsmittel zu der entsprechenden Amidoverb. reduziert und d gewonnene p-Äthoxyamidochinolin (F. 115—116°) entweder für sich mit Eisen oder mit Eisessig und Essigsäureanhydrid oder in Form des salzsauren oder Zi doppelsalzes mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium acetyli Das p-Aethoxyacetylamidochinolin schmilzt bei 163—163,5° und die entsprechen Benzoylverbindung, welche in der üblichen Weise gewonnen wird, bei 143,5°. Bei Körper besitzen antipyretische und antineuralgische Eigenschaften und sollen in d Medizin Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 667. DRP. 69035. 4/10. 92. — IV. Zu Pat. zu 60308. 12/3. 91.; C. **92**. I. 121. u. Zus.-Pat. zu 65111; C. **93**. I. 144.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstell von Dihydro-p-äthoxyantipyrin.* An Stelle des im Hauptpatent genannten Dihyd methylphenylpyrazolons wird das p-Äthoxymethylphenylpyrazolidon der Einw. m thylierender Agenzien, wie Jodmethyl, unterworfen. Das Dihydro-p-äthoxyantipyr $CH_2.CH.CH_2.CO$
$CH_2.NH——NC_6H_4OC_2H_5$ bildet, aus wss. A. krystallisiert, farblose Nädelch oder Blättchen vom F. 101°. Es soll ähnlich dem Antipyrin zu medizinischen Zweck Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 619. DRP. 68713. 12/11. 92. — Zus.-Pat. 66612. 30/1. 92.; C. **93**. I. 998.)

J. D. Riedel, Berlin. *Darstellung von p-Äthoxyphenylhdrazin und p-Äthox hydracetin.* Das Verf. besteht darin, daſs man p-äthoxyphenylhydrazinsulfons Salze (durch Reduktion der diazosulfosauren Salze mit Zinkstaub in essigsaurer L erhalten) aus ihren Lagg. durch Kochsalz fällt und darauf mit alkoh. Salzs. koch Aus dem so gewonnenen Chlorhydrat des p-Äthoxyphenylhydrazins gelangt man zu p-Äthoxyhydracetin, $C_6H_4<^{OC_2H_5\ (1)}_{N_2H_2.C_2H_3O\ (4)}$, indem man entweder durch Fäll mittels Alkal, Natriumacetat etc. das freie Hydrazin darstellt u. dieses mit Essi digeriert, oder indem man direkt das salzsaure Salz unter Zufügung der erforde lichen Menge Natriumacetat mit Eisessig behandelt. Das p-Äthoxyhydracetin bildet aus Alkohol krystallisiert, farblose, bei 140° schmelzende Prismen und soll als Anti pyreticum Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 619. DRP. 68719. 15/5. 91.)

Schluſs der Redaktion: den 1. Aug. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. No. 8. 23. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Abney, *Lichtintensität und chemische Wirkung.* Es wird allgemein angenommen, dafs bei gegebener Intensität die chemische Einwirkung des Lichtes auf empfindliches Papier nur abhängig ist von der Gesamtdauer der Exponierung und unabhängig davon, ob die Exponierung auf einmal stattfand oder eine Summe von Einzelexponierungen ist. Der Vf. liefs Licht einer Amylacetatlampe, die einen Fufs vom empfindlichen Papier entfernt war, auf letzteres durch einen Schlitz fallen, während das auf einen Cylinder aufgerollte Papier in schneller rotierender Bewegung war. Die Dauer der Einzelexponierung betrug in einem Fall $^1/_{80000}$, in einem zweiten $^1/_{1000}$ Sekunde, und die Gesamtdauer aller Exponierungen betrug 1,176 Sekunden. Derselben Lichtquelle wurde das nämliche Papier in der Ruhe verschieden lange ausgesetzt, und nach der Entwicklung wurden die Schwärzungen aller Bilder verglichen und die Zahlen auf gleiche Oberfläche reduziert. Die Schwärzung bei der schnellsten Umdrehung entsprach einer Exponierung in der Ruhe von 0,6 Sekunden, die bei der langsamen Exponierung von 0,91 Sekunden, während die wirkliche Exponierung in beiden Fällen 1,176 gedauert hatte. Ähnliche Resultate wurden erhalten, als das empfindliche Papier in Ruhe blieb, aber der dasselbe umgebende, mit einem Schlitz versehene Mantel in Rotation versetzt wurde. Eine Phosphorescenz des Papiers kann nicht die Ursache der Erscheinung sein, da verschiedene Platten dasselbe Ver-Verhalten zeigten. Eine Erklärung der Erscheinung hat der Vf. noch nicht gefunden. (Royal Society; Photography 6/7; Pharm. J. Transact. **53**. 72/73. 22/7.) BODLÄNDER.

Flawian Flawitzkky, *Die Prinzipien der Theorie der chemischen Formen und einige Voraussetzungen derselben.* Der vom Vf. (**92**. II. 498) abgeleitete Zusammenhang zwischen den Formen der Sauerstoff- u. Wasserstoffverbb. der Elemente führt zu einem neuen Entwicklungsstadium der Lehre von der Wertigkeit der Elemente, welche Theorie Vf. „die neue Theorie der chemischen Formen" nennt. Es wird die Zus. aller Verbb., auch die der molekularen, aus den Formen der höchsten salzbildenden Oxyde abgeleitet, welche die Wertigkeit der Elemente durch Zahlen bestimmen, die auch jene der Gruppenrechnung im periodischen System sind.

Man erhält so für jede Gruppe der Elemente, deren Wertigkeit n ist, $n + 1$ Grundformen $R^n(OH)_n$, $R^nH(OH)_{n-1}$, $R^nH_2(OH)_{n-2}$ . . . . . $R^nH_{n-1}(OH)$, R^nH_n.

Die erste Form ist die Orthoform, die übrigen heifsen:

$R^nH(OH)_{n-1}$, Monohydrorthoform,
$R^nH_2(OH)_{n-2}$, Dihydrorthoform etc.

Alle Wasserstoffverbb. erscheinen hierbei als Derivate der Tetrahydrorthoform:

IV. Gruppe $C(OH)_4 - CH_4$.
V. Gruppe $N(OH)_5 - NH_4(OH) - H_2O = NH_3$.
VI. Gruppe $S(OH)_6 - SH_4(OH)_2 - 2H_2O = SH_2$.
VII. Gruppe $Cl(OH)_7 - ClH_4(OH)_3 - 3H_2O = HCl$.

Die Wasserstoffverbb. der VI. und VII. Gruppe erscheinen hiernach als [illegible] sättigt, also z. B. Wasser und Schwefelwasserstoff als vierwertig u. die Haloidw[illegible] stoffe als sechswertig.

Die Vierwertigkeit der Derivate des Schwefelwasserstoffes ist noch nicht gen[illegible] erwiesen, dagegen gilt dieses hinsichtlich der Sechswertigkeit der Halogenwasser[illegible]

Bekannt sind z. B. Salze vom Typus der Trihydrate: $LiJ + 3H_2O$; $CaCl_2$ $6H_2O$; $SrCl_2 + 6H_2O$; $SrBr_2 + 6H_2O$; $MgCl_2 + 6H_2O$ etc. Aus der Exi[illegible] der nach der Theorie gleichfalls notwendigen niederen Hydrate: $HCl.2H_2O$ (P[illegible] und PUCHOT), $HBr.2H_2O$ (BERTHELOT), $HBr.H_2O$ (ROOZEBOOM), schloſs Vf. in [illegible] sammenhang mit obigen Trihydratsalzen, daſs auch die Trihydrate der Halogenw[illegible] stoffe existieren müssen, was durch die Unters. PICKERING's für $HCl.3H_2O$ ([illegible] 596. 771) bestätigt wurde.

Für die Halogenverbb. ergiebt sich die allgemeine Formel:

$$M^mR_m + nRM' + (m-n)kH_2O + nlH_2O, \quad \ldots\ldots\ldots$$

wo m die höchste Wertigkeit des mit dem Halogen R verbundenen Atoms bed[illegible] $k = 3, 2, 1$ oder 0; $l = 0, 1, 2, 3, 4$ oder 5. Für $n = 0$ resultiert die F[illegible] für die einfachen Haloidsalze:

$$M^mR_m + mkH_2O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots$$

Für $l = 0$ (freie Affinitäten der Halogenatome gegenseitig gesättigt) e[illegible] die Formel der Hydrate der ersten Art:

$$M^mR_m + nRM' + (m-n)kH_2O \quad \ldots\ldots\ldots$$

Für $m = n$ oder $k = 0$ ergeben sich zwei Formeln der Hydrate der zwe[illegible] Art der vollständigen und nicht vollständigen Doppelsalze:

$$\left.\begin{array}{l} M^mR_m + mRM' + mlH_2O \\ M^mR_m + nRM' + nlH_2O \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots$$

Obige Formel I ist der Ausdruck sowohl für Hydrate der ersten, als auch zweiten Art, und können dieselben daher gemischte Hydrate genannt werden. [illegible] spiele hierfür sind: $MgCl_2.KCl + 6H_2O$, Carnallit; $2MgCl_2.CaCl_2 + 12H_2O$. T[illegible] hydrit, ferner die Salze von R. OTTO und D. DREWS (**91**. II. 50) $2MgBr_2.PbBr$ $16H_2O$ und $2MgJ_2.PbJ_2 + 16H_2O$ von der Struktur:

$$\begin{array}{l} Mg<\begin{array}{l} R + 3H_2O \\ R\ 5H_2OR \end{array} \\ \qquad\qquad\qquad >Pb. \\ Mg<\begin{array}{l} R\ 5H_2OR \\ R + 3H_2O \end{array} \end{array}$$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1534—38. 26/6. 5/6. Kasan. Chem. Univ.-Lab.) WAC[illegible]

Harry C. Jones, *Über den Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Chlorna[illegible]* Vf. beleuchtet den Wert der Spekulationen von PICKERING (S. 140), der jetzt a[illegible] Zahlen des Vfs. die gleichen „Knicke" herausrechnet wie früher aus seinen eig[illegible] diebis zu 50% falsch waren. Es ist danach offenbar, daſs überhaupt die exper[illegible] tellen Resultate gänzlich unwesentlich sind für die Knicke, die PICKERING [illegible] will. Vf. weist nach, daſs man bei der Art und Weise, wie PICKERING zu re[illegible] für erlaubt hält, beliebig viel Knicke erhalten kann. Auf die ganz allgem[illegible] haltenen Bemerkungen PICKERING's gegen die Dissociationstheorie einzugehen, [illegible] Vf. nicht für angebracht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1633—39. 10/7. [10/6.] L[illegible] Phys.-Chem. Lab.) NER[illegible]

Henri Moissan, *Schmelzung und Verflüchtigung durch den elektrischen B[illegible]* An dem Apparat war bei diesen Verss. ein Kupferrohr angebracht, das durch [illegible] kalt gehalten wurde, und in welchem die Dämpfe kondensiert wurden. Dem [illegible]

unterworfen wurde Cu, Ag, Pt, Al, Sn, Au, Mn, Fe und Ur. Alle diese Metalle wurden in wenigen Minuten zum Sieden gebracht. Von *Metalloiden* wandte Vf. Si und C an. Mit einem Strome von 380 Ampère und 80 Volt kann man Si leicht verflüchtigen. Die Stärke des Stromes bei dem Vers. mit Kohlenstoff war 370 Ampère und 80 Volt, die Dauer 12 Minuten. Erhitzt man einen mit grofsen Kohlenstücken gefüllten Tiegel unter diesen Umständen, so verwandelt sich die ganze M. in Graphit. Auf der kalten Röhre findet man dünne, leichte, durchscheinende Plättchen, die im durchfallenden Lichte kastanienbraun aussehen u. im Sauerstoff leicht verbrennen. — Von *Metalloxyden* wurden Kalk u. Magnesia geprüft. Mit einem Strom von 350 Ampère und 70 Volt verflüchtigt sich Kalk in 8—10 Minuten. Der Kalk kondensiert sich in der kalten Röhre als amorpher Staub. Aus dem Ofen entweichen reichliche Dämpfe von Kalk. Mit einem Strome von 400 Ampère und 80 Volt vollendet man den Vers. in 5 Minuten, u. mit 1000 Ampère und 80 Volt kann man 100 g Kalk in 5 Minuten verflüchtigen. Magnesia ist schwerer zu verflüchtigen als Kalk, und ihr K. liegt dem F. sehr nahe. Sobald die Magnesia geschmolzen ist, giebt sie auch schon Dämpfe aus, die man in der kalten Röhre kondensieren kann. Der Vers. gelingt mit einem Strome von 360 Ampère und 80 Volt, wird aber sehr schön und rasch, wenn man Ströme von 1000 Ampère und 80 Volt anwendet.

Man sieht also, dafs die widerstandsfähigsten Elemente und Verbb. im elektrischen Ofen verschwinden, entweder durch Verflüchtigung oder durch Dissociation. Dieser hohen Temperatur widersteht nur eine Reihe neuer, vollkommen krystallisierter Verbb. von besonderer Widerstandsfähigkeit, deren Eigenschaften Vf. bald zu beschreiben gedenkt, das sind die Borüre, Siliciüre und namentlich die Carbüre der Metalle. DAUBRÉE hat schon die Ansicht ausgesprochen, dafs der ganze Kohlenstoff der jetzigen organischen Welt ursprünglich mit Metallen verbunden gewesen sei. Mit dem elektrischen Ofen kann man die Bedingungen dieser entlegenen geologischen Periode wieder herstellen, und es ist wahrscheinlich, dafs es diese Verbb. sind, die in den Weltkörpen von hoher Temperatur bestehen. Vf. fügt hinzu, dafs der Stickstoff sich in derselben Periode in Form von Metallverbb. finden mufste, während der Wasserstoff in grofser Menge sich frei in einer Atmosphäre von KW-stoffen u. vielleicht auch Cyanverbb. befand. (C. r. **116**. 1429—34. [19/6.*].) SACHSSE.

U. Alvisi, *Über die Verteilung der spezifischen Gewichte der einfachen Stoffe in dem periodischen System der Elemente.* In der zweiten kleinen Periode ist die Summe der spezifischen Gewichte der vor Silicium stehenden Elemente (5,32) nahezu gleich derjenigen der hinter Si folgenden. Da in den folgenden Perioden dies Verhältnis nicht mehr besteht, so werden die erste und die zweite grofse Periode durch passende Elemente der achten (kleinen) Periode in der Weise ergänzt, dafs wieder die Summe der Dichten in den beiden Hälften gleich werden; die so erhaltene Anordnung der Elemente soll nach Vf. gewisse Vorteile besitzen. (Atti. R. Accad. dei Lincei Roma 1893. II. 191—96.) NERNST.

J. J. van Laar, *Das Verhalten der thermischen und kalorischen Gröfsen bei der kritischen Temperatur. (Mit einer Textfigur.)* Zweck der Arbeit soll sein, „die Ungewifsheit zu beseitigen, die noch über das Verhalten von spezifischer Wärme, Verdampfungswärme u. dgl. bei der kritischen Temperatur besteht.“ Da keine der vorhandenen Ungewifsheiten dem Ref. durch die Lektüre der Arbeit genommen wurde, so mufs er wegen der Einzelheiten auf den wesentlich mathematischen Inhalt der Abhandlung verweisen. (Z. physik. Chem. **11**. 721—36. 23/6.) NERNST.

L. Boltzmann, *Über die Notiz des Herrn Hans Cornelius bezüglich des Verhältnisses der Energien der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle.* Gegenüber CORNELIUS (**93**. I. 922) betont Vf., dafs KUNDT und WARBURG durch-

aus im Recht waren, aus der spezifischen Wärme des Quecksilbergases auf Einatomigkeit zu schliefsen. (Z. physik. Chem. 11. 751—52. 23/6. München.)

H. Jahn, *Notiz über die latenten Verdampfungswärmen einiger organischer Verbindungen. (Mit einer Textfigur.)* Für einige der von LANDOLT und Vf. II. 817) auf ihre Dielektrizitätskonstanten untersuchten organischen Verbb. hat die Verdampfungswärme bei 0° bestimmt, indem er sie aus dem Eiskalorimeter ein Vakuum sich verflüchtigen liefs. Das Verf. ist einfach und genau, aber nur niedrig siedende Verbb. anwendbar.

Von OBACH (Philos. Mag. **32**. 113 [1891]) war der Satz aufgestellt worden, für jede Klasse von Verbb. der Quotient aus Dielektrizitätskonstante k und Verdampfungswärme L konstant sei; Vf. findet diesen Satz jedoch keineswegs bestätigt, konstatiert vielmehr, dafs der Ausdruck:

$$\frac{L}{d\sqrt{k}}$$

(d = Dichte) von der Temperatur unabhängig und der LORENTZ'schen Konstante

$$\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$$

umgekehrt proportional sei, so dafs das Produkt:

$$\frac{L}{d\sqrt{k}}\cdot\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d}$$

eine von der Temperatur und der Konstitution unabhängige Konstante darstellt, deren Werte für die Verbb. derselben Kategorie nur innerhalb enger Grenzen schwanken. Grofse Abweichungen von dieser Regel zeigen die Alkohole. Die Regel läfst sich auch so aussprechen, dafs die Verdampfungswärme vieler Substanzen der Dichte und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen direkt, der Raumerfüllung durch wägbare Materie indirekt proportional ist. (Z. physik. Chem. 787—93. 23/6. [Mai.] II. Chem. Lab. Berlin.) NERNST

Anorganische Chemie.

T. L. Phipson, *Ursprung des Sauerstoffs in der Atmosphäre der Erde* (vgl. S. 376). Protococcus pluvialis u. P. palustris kamen in einer Atmosphäre von CO_2 fort, ohne besonders zu gedeihen. In einer Wasserstoffatmosphäre lebten sie, gediehen sie unter Absorption des Wasserstoffs. Convolvulus arvensis wurde in einen Boden gepflanzt, der reich an CO_2 u. an Nährsalzen war, während die oberirdischen Teile sich in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff befanden; darin war das Wachstum sehr üppig u. wurde noch kräftiger, als CO_2 zugeleitet wurde. Der Vf. glaubt, dafs die Pflanze CO_2 durch die Wurzeln absorbiert und Sauerstoff durch die Blätter ausatmet. — Durch welche Vorsichtsmafsregeln der Ausschlufs fremder Gase bei den Verss. gesichert war, giebt der Vf. nicht an. Er nimmt an, dafs die Atmosphäre vor Beginn organischen Lebens aus Stickstoff bestand, und dafs dazu infolge vulkanischer Thätigkeit CO_2 trat, aus der durch die Vegetation Sauerstoff gebildet wurde. (Chem. News **68**. 45. 28/7.; C. r. **117**. 309—10.) BODLÄNDER

T. Gigli, *Beitrag zum Studium des Wasserstoffsuperoxyds.* Durch Destillation gereinigtes *Wasserstoffsuperoxyd* reagiert immer sauer, wiewohl durch Reagentien keine fremde Säure in demselben nachgewiesen werden konnte. Bleisuperoxyd entwickelt aus reinem Wasserstoffsuperoxyd ebenso wie Mangansuperoxyd nur

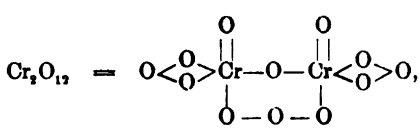
aktiven Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds, ohne selbst reduziert zu werden. Letzteres geschieht nur, wenn und soweit fremde Säuren im Wasserstoffsuperoxyd enthalten sind. (Bollett. chim. farmac. **12**. 675. 1893; Chem.-Ztg. **17**. 186—87.) BODL.

W. A. Shenstone u. **M. Priest**, *Studien über die Bildung von Oxon.* (J. Chem. Soc. London **63**. 938—61: C. **93**. II. 252.) ARENDT.

W. Muthmann, *Bemerkungen über den roten Phosphor.* RETGERS legte vor kurzem dar (**93**. I. 1060), daſs die rote Modifikation des P nicht amorph, sondern krystallinisch ist, und daſs der Ausdruck: amorpher P, demnach der Bezeichnung: roter P weichen müsse. Vf. stimmt diesem Vorschlage bei, bemerkt aber, daſs man den roten P auch leicht im amorphen Zustand erhalten könne, und daſs der käufliche rote P manchmal ein Gemisch von amorphem und kryst. P darstelle. Erhitzt man gelben P im zugeschm. Rohre in CO_2-Atmosphäre 24 Stunden auf 230°, so resultiert ein gröſstenteils amorphes Produkt von schön orangeroter Farbe, während der kryst. P eine violette Oberflächenfarbe zeigt. Er ist ferner sehr spröde u. leicht zum feinsten Pulver zu verreiben. Im polarisierten Licht erwies sich das amorphe Produkt als völlig isotrop. Der Bruch ist deutlich muschelig. TROOST u. HAUTEFEUILLE erhielten durch 650 stündiges Erhitzen von sehr reinem gewöhnlichen P auf 255° eine prächtig rotgefärbte Masse von glasartigem Bruch und D. 2,148, die offenbar derselbe *armorphe P* ist, den Vf. darstellte. Durch Erhitzen von gewöhnlichem P auf 580° erhielten TROOST und HAUTEFEUILLE rubinrote Krystalle von D. 2,34. Die D. des P nimmt also mit der Höhe der Darstellungstemperatur zu. (Z. anorg. Ch. **4**. 303—4. München. Mineralog. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

L. Ouvrard, *Jodosulfide von Arsen und Antimon.* Man kennt bereits AsS_3J u. AsS_2J_3, die von R. SCHNEIDER dargestellt wurden. In der Kälte reagiert H_2S nicht auf Arsenjodid, in der Wärme erhält man As_3S_5J oder $AsS_2 . AsS_2J$ in Krystallen. Schm. man Schwefelarsen mit überschüssigem Arsenjodid bei Luftabschluſs zusammen, so erhält man das Jodosulfid $AsSJ_2$, das sich aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisieren läſst. Wendet man dagegen das Schwefelarsen überschüssig an, so erhält man bei diesem Vers. das von SCHNEIDER dargestellte Jodosulfid AsS_2J. — Von Antimonjodosulfiden sind bekannt SbS_2J_3 u. SbS_2J, die durch Einw. von Jod auf Schwefelantimon dargestellt werden. Durch Veränderung der Darstellungsweise hat Vf. noch SbS_2J_3 erhalten. (C. r. **117**. 107—9. [10/7.].) SACHSSE.

C. Häussermann, *Über das Natriumsalz der Überchromsäure.* Schmelzendes Natriumsuperoxyd führt nach HEMPEL (**93**. I. 500) Chromoxyd in Chromsäure über. Trägt man Natriumsuperoxyd allmählich und unter Umrühren in eine dünnflüssige Paste von in W. verteiltem Chromhydroxyd und hält die Temperatur auf ca. +10° bis 20°, so verläuft die Rk. in anderer Weise, indem sich das Chromhydroxyd unter heftiger Rk. zu einer im durchfallenden Lichte gelbbraunen Fl. löst und hierbei *überchromsaures Natrium*, $Na_3Cr_2O_{15} + 28\,H_2O$ (braunrote, glasglänzende, anscheinend monokline Krystalle, leicht verwitternd) gebildet wird. Dieses Salz verpufft bei ca. 170° unter Hinterlassung von stark alkalisch reagierendem Natriumchromat, ist wasserfrei, ziemlich luftbeständig und swl. in k. W., wird durch h. W. in Natriumchromat, Natronhydrat und Sauerstoff zersetzt, giebt mit verd. H_2SO_4 die für die Überchromsäure charakteristische Färbung etc. Dem Salz $Na_3Cr_2O_{15}$ entspricht ein Überchromsäureanhydrid:



welches bei der Reduktion zu Chromoxyd 9 Atome Sauerstoff abscheiden müfste, während nach ASCHOFF, BAUMANN, MARCHLEWSKI bei der Reduktion der Überchromsäure nur höchstens 8 Atome Sauerstoff frei werden. Da auch nicht alle vom Vf. gefundenen Analysenzahlen mit obiger Formel übereinstimmen, soll das Salz einer eingehenderen Unters. unterworfen werden. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 70—72. 16/6. [Mai]. Stuttgart.) WACHTER.

A. Recoura, *Chrompyroschwefelsäure.* Vf. hat kürzlich mehrere Chromschwefelsäuren beschrieben (S. 255). Es ist ihm jetzt gelungen, Chromsulfat mit noch gröfseren Mengen Schwefelsäure zu verbinden, und dadurch neue Verbb. zu erhalten, die vollständig verschiedene Eigenschaften von den bisher bekannten Chromschwefelsäuren und Chromverbb. überhaupt zeigen. Die eine dieser Verbb. entsteht aus 1 Mol. Chromsulfat und 4 Mol. Schwefelsäure, die andere, die Vf. zunächst beschreibt und *Chrompyroschwefelsäure* nennt, aus 1 Mol. Chromsulfat und 5 Mol. Schwefelsäure. Dampft man die Lsg. beider Verbb. in diesem Verhältnis auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen dunkelgrünen Sirup, der, 1—2 Tage lang auf 110—115° erhitzt, zu einer hohlen, glasigen, durchsichtigen, flaschengrünen M. wird. Vf. giebt dieser Chrompyroschwefelsäure die Konstitutionsformel $(S_2O_7H)_4Cr_2(OH)_2$, wonach sie als Derivat der Pyroschwefelsäure erscheint und zwei (OH)-Gruppen enthält, wie die von dem Hydrat $Cr_2O_3(OH)_2$ abstammenden Chromite.

Die Chrompyroschwefelsäure besitzt die merkwürdige Eigenschaft, alle Metallsalzlsgg., selbst die Lsgg. von Kali, Natron u. Ammoniak, flockig, grünweifslich zu fällen. Als Beispiel wählt Vf. zunächst das Kupfer. Das Metall ist in dem durch Fällung von Chrompyroschwefelsäure mit Cu-Sulfat entstehenden Nd. nicht mit der Schwefelsäure, sondern mit dem Chrom verbunden. Kocht man nämlich den Nd. mit der seinem Gehalt an Schwefelsäure äquivalenten Menge Natron, so entstehen 4 Mol. Natronsulfat, und es bleibt eine unl. grüne, schwefelsäurefreie Verb., die alles Chrom und Kupfer enthält, d. h. ein Kupferchromit. Der Nd., den man durch Fällung der Chrompyroschwefelsäure mit einem Cu-Salz erhält, hat also die Zus. $(S_2O_7)_2Cr_2 + (O_2Cu)$, und seine Entstehungsgleichung ist demnach:

$$(S_2O_7H)_4Cr_2(OH)_2 + CuSO_4 + 2H_2O = (S_2O_7)_2Cr_2(O_2Cu) + 5H_2SO_4.$$

Mit einem K-Salze ist die Rk. dieselbe:

$$(S_2O_7H)_4Cr_2(OH)_2 + 2KCl + 2H_2O = (S_2O_7)_2Cr_2(OK)_2 + 2HCl + 4H_2SO_4.$$

Mit Natron erhält man ebenfalls sofort einen grünlichen Nd. nach der Gleichung:

$$(S_2O_7H)_4Cr_2(OH)_2 + 10NaOH = (S_2O_7)_2Cr_2(ONa)_2 + 4Na_2SO_4 + 8H_2O.$$

(C. r. **117**. 37—40. [3/7.*].) SACHSSE.

A. Recoura, *Pyrosulfochromsäurehydrat* (vgl. vorst. Ref). Giebt man zu der Lsg. von Chrompyroschwefelsäure, $(S_2O_7H)_4Cr_2(OH)_2$, eine konz. Mineralsäure, so entsteht ein weifsgrünlicher Nd., der aus Pyrosulfochromsäurehydrat, $(S_2O_7)_2Cr_2(OH)_2$, besteht. Dieser Nd. löst sich in reinem W. zu einer opalisierenden gelblichgrünen Fl., die alle Metalllsgg. fällt, z. B. eine Kupferlsg. unter Bildung des Pyrosulfochromits, $(S_2O_7)_2Cr_2(O_2Cu)$. Man kann das Pyrosulfochromhydrat auch erhalten, wenn man die Chrompyroschwefelsäure auf 140—150° erhitzt, wobei sie 4 Mol. Schwefels. verliert. Die Pyrosulfochromsäure ist zweibasisch analog dem Chromhydrat $Cr_2O_3(OH)_2$, dem die Chromite entsprechen. Das Chromhydrat ist aber eine schwache Säure, während das Pyrosulfochromhydrat eine sehr starke Säure ist. Das Pyrosulfochromhydrat, $(S_2O_7)_2Cr_2(OH)_2$, ist isomer mit der Chromschwefelsäure, $Cr_2(SO_4)_4H_2$ oder $(SO_4)_2Cr_2(SO_4H)_2$, und man kann die Pyrosulfochromite in ihre isomeren Chromsulfate umwandeln, wenn man sie längere Zeit kocht. Andererseits kann man die Pyro-

chromite leicht in Chromite umwandeln, wenn man z. B. das unl. Cu-Pyrosulfochromit mit Natron kocht:

$$(S_2O_7)_2Cr_2(O_2Cu) + 8NaOH = 4Na_2SO_4 + Cr_2O_3(O_2Cu) + 4H_2O.$$

(C. r. **117**. 101—3. [10/7.*].) SACHSSE.

U. Antony u. **P. Donnini**, *Mangansulfür*. Bekanntlich erhält man das durch Schwefelwasserstoff aus ammoniakalischen Manganlsgg. fällbare Schwefelmangan, das gewöhnlich fleischrot aussieht, unter besonderen Umständen von grüner Farbe. Zur Darstellung des gewöhnlichen fleischroten Schwefelmangans leiteten Vff. in die ammoniakal. Mn-Lsg., die sich in einem mit Stickstoff gefüllten Kolben befand, H_2S ein, wuschen den Nd. durch Dekantieren mit H_2S-haltigem W. aus, filtrierten in einer H_2S-Atmosphäre und trockneten zuletzt im CO_2-Strome bei 70°. Kurz, es wurden alle Vorsichtsmaßregeln ergriffen, um die Oxydation der zu fällenden Mn-Lsg. und des Nd. zu verhindern. Zuletzt wurde das Schwefelmangan noch mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Das reine Schwefelmangan bestand u. d. Mikr. aus kleinen durchsichtigen Krystallen u. hatte die Zus. MnS. Das D_{17}. wurde gefunden 3,25 und 3,55, die letzte Zahl ist offenbar genauer. — Das *grüne Schwefelmangan* wurde auf feuchtem u. trockenem Wege dargestellt. Auf feuchtem Wege gelang die Darst., indem die wie oben erhaltene fleischrote Modifikation mit frisch bereitetem Schwefelammonium übergossen und mehrere Tage damit unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen wurde. Der rote Nd. wurde nach und nach grün und hatte sich nach 9 Tagen vollständig umgewandelt. Derselbe wurde dann ebenso weiter behandelt wie der rote Nd. Seine Zus. war gleichfalls MnS, und er bestand aus kleinen durchsichtigen Krystallen. Man erhält das grüne Schwefelmangan auch direkt, wenn man H_2S auf eine stark verd. ammoniakal. Lsg. von Mangan bei 0° einwirken läßt. Auf trockenem Wege erhält man die grüne Modifikation, wenn man das rote Sulfid im CO_2-Strome erhitzt. Bei 290° tritt noch keine Veränderung ein, bei 320° war das Sulfid grünlich gelb geworden, und als diese Temperatur ungefähr $^1/_2$ Stunde lang erhalten worden war, war die M. grün geworden. Der dabei eingetretene Gewichtsverlust betrug nur 0,21%, und die Zus. war wieder MnS. Das D. war 3,74—3,63.

Aus diesen Verss. folgt, daß das grüne und rote Schwefelmangan gleiche Zus. haben, und daß es irrig ist, wenn man das grüne Sulfid für ein Oxysulfid oder für das Anhydrid und das rote für das Hydrat angesehen hat. (Gaz. chim. ital. **23**. I. 560—567. 30/6. Pisa.) SACHSSE.

Ph. de Clermont, *Über die Oxydation des Nickelsulfids*. Frisch gefälltes, schwarzes, mit warmem W. gewaschenes *Nickelsulfid*, in dünnen Schichten feucht der Luft ausgesetzt, hat sich in 24—48 Stunden in eine apfelgrüne Masse verwandelt. Mit h. W. wird dieser Masse neutrales Nickelsulfat u. ein geringes Quantum Nickelsulfid entzogen, aus dem Rückstand löst verd. Salzsäure Nickelsubsulfat, $NiSO_4 + 6NiO$, welches von FREMY, TUPPUTI, BERZELIUS u. HABERMANN beschrieben wurde. Der letzte Rückstand besteht aus Schwefel. Das Subsulfat enthält etwas Kohlensäure. Es wird am meisten Subsulfat, weniger neutrales Salz, wenig Schwefel, sehr wenig Nickelsulfid gebildet; den geringsten Anteil an der Zus. hat die Kohlensäure. Flüchtige Schwefelprodukte und unterschweflige Säure werden nicht gebildet. Überläßt man das Nickelsulfid in dicken Schichten mehrere Monate der Einw. der Luft, so vermehrt sich das neutrale Salz auf Kosten des Subsulfats, und es wird eine größere Quantität Kohlensäure absorbiert. Eine Lsg. von neutralem Nickelsulfat löst merklich Schwefelblumen. (C. r. **117**. 229—31. 24/7.) FROMM.

E. Petersen, *Über Doppelhalogenverbindungen des Goldes*. (Eine Replik.) G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT (**93**. I. 717) suchten die vom Vf. (**92**. II. 893) für

die Existenz der von J. THOMSEN zuerst studierten Verbb. Au_2Cl_4 und Au_2Br_4 brachten Beweise abzuschwächen, scheinen aber den Kern der Sache nicht ge... zu haben. Die Hauptfragen sind, ob die Verbb. Au_2Cl_4 und Au_2Br_4 existie... sind, und ob sich dieselben als Hauptprodd. (normale Prodd.) bei der Einw. von ... resp. Br auf feinverteiltes Gold bilden. Nicht entscheidend ist, ob die Einw. von ... oder Br weiter gehen kann. In Analogie zu den Verbb. SO_2 und SO_3 wäre Au_2... das normale Verbrennungsprod. des Goldes im Chlorstrome, wiewohl sich neben ... kleinere oder größere Mengen des Trichlorides zu bilden vermögen.

In zwei Fällen, wo gar keine äußere Wärme zugeführt wurde, fand Vf. ... Au_2Cl_4 sehr nahe übereinstimmende Chlormengen (25,70% u. 26,32% statt 26,45%). Dieses wäre noch nicht beweiskräftig, es wurde aber ferner durch kalorimetrische Bestimmungen festgestellt, daß das Chlorprod. weder ausschließlich eine Mischung von Gold und Trichlorid, noch eine Mischung von Monochlorid und Trichlorid sein kann. Hiermit stimmen auch die Extrahierungsverss. mit abgekühltem, wasserfreiem A. Es bleibt sonach als dritte Möglichkeit nur die Annahme einer Verb. der beiden Chloride $AuCl.AuCl_3$ (Auroauriverb.). Die Annahme komplizierterer Formeln (KRÜSS und SCHMIDT) ist an sich nicht sehr wahrscheinlich und läßt sich mit dieser ... läufig unmöglich etwas Bestimmtes über die Beschaffenheit des Prod. schließen. ... die Bromverb. versagt die Extrahierungsmethode, aber die kalorimetrischen Messun... zeigen deutlich, daß das Prod. weder die Mischung: $Au + 2AuBr_3$, noch $AuBr + AuBr_3$ sein kann. Da KRÜSS und SCHMIDT die Bromierung auch fast bis zu 3 ... Br getrieben haben, so ist die Verb. Au_2Br_4 demnach weniger sicher festgestellt, ... Au_2Cl_4, obwohl sie der Analogie nach sehr wahrscheinlich ist. (J. pr. Chem. [2] ... 88—91. 16/6. [Mai]. Kopenhagen.) WACHTER.

Theodor Wilm, *Notiz über das Natriumplatincyanür.* Das dem GMELIN'schen Kaliumplatincyanür, $2KCy.PtCy_2 + 3H_2O$, genau entsprechende *Natriumplatincyanür* $2NaCy.PtCy_2 + 3H_2O$, ist bisher noch nicht genauer beschrieben worden. Bei ... Darst. von des GMELIN'schen Salzes nach dem Verf. Vfs. (Ber. Dtsch. chem. G... **19**. 950. 955) erhält man in der Mutterlauge das Na-Salz. Man führt es in das ... Cu-Salz über und verwandelt dieses durch Sd. mit einem möglichst geringen Üb... schuß an reiner NaOH-Lsg. in das Na-Salz zurück. Es bildet im reinen Zust... schön glänzende, lange, farblose und durchsichtige Säulen oder Nadeln, die ... beständig sind, über konz. H_2SO_4 ihr Krystallwasser zum Teil, bei 120—125° ... vollständig verlieren, ohne ihre Krystallform zu verändern. Das opake, schwach g... lich gefärbte, wasserfreie Salz ist stark hygroskopisch. Das Na-Salz zeigt auf ... seiner Flächen eine Spur des bläulich-violetten fluoreszierenden Farbenspiels ... K-Salzes und wird durch Cl nicht in eine dem Salze $3(2KCy.PtCy_2 + 3H_2O)Cl + 2H_2O$ entsprechende Verb. übergeführt. (Z. anorg. Ch. **4**. 298—99. Petersburg. Ch... Lab. d. kais. Nikolai-Ing.-Akad.) HEFELMANN.

P. Petrenko-Kritschenko, *Zur Kenntnis der Palladiumsulfide.* Die Verb. P... ist noch wenig unters.; BERZELIUS und VAUQUELIN erhielten bei der Analyse ... selben wenig stimmende Zahlen, FELLENBERG zwar bessere, aber nach einem ... einwurfsfreien Verf. Vf. fällte zur Darst. des PdS, wie FELLENBERG, eine schw... mit HCl angesäuerte PdO-Lsg. mit H_2S und entfernte den mitgefällten S d... CS_2, A. und A. Die Analyse ergab ein Minus an Pd von 2% und ein entspr. ... an S. — Auch auf trockenem Wege, nämlich durch Erwärmen von K_2PdCl_4 im H... Strome, erlangte Vf. kein einheitliches Produkt. Die Rk. beginnt bei 150° und ... nach 2 Stunden beendet, weiteres Erwärmen auf 160—200° verändert das Prod... nicht. Bei 240° tritt eine neue, schnell verlaufende Rk. ein, und eine weitere ... wärmung auf 250—300° ruft keine Rk. hervor. Je nach den verschiedenen ... dingungen der Temperatur u. Schnelligkeit des Erwärmens scheinen sich verschied...

kryst. Gemische von PdS_2 u. Pd_2S zu bilden: bei 190° ein Gemisch, das vorherrschend PdS_2 enthält, bei 290° entweder ein Gemisch von gleichen Mengen Pd_2S und PdS_2, oder ein Gemisch beider Sulfide, das zum gröfsten Teile aus Pd_2S besteht. — Die Existenz der Verb. PdS ist mithin noch nicht sicher erwiesen. (Z. anorg. Ch. **4**. 247—50. München. Chem. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss.) HEFELMANN.

Theodor Wilm, *Über ein neues Vorkommen von palladiumhaltigem Gold im Kaukasus.* Ein Goldregulus zeigte auf der Oberfläche metallisch graue Flecken, die sich durch Umschmelzen nicht mit dem Golde legieren liefsen, eine Erscheinung, die stets auf die Ggw. eines Pt-Metalls hindeutet. Das Gold stammte aus einem an Magneteisen reichen Schlich aus der Nähe von Batum und war an verschiedenen Stellen in geringer Tiefe erwaschen worden. Dieser Schlich durchsetzt den grünlichgelb gefärbten Sand in feinen, dunkelglänzenden Körnern. In ausgewaschenem Zustande auf dem Waschherde erhalten, bestand er zu mehr als $^3/_4$ aus reinem Magneteisen. Das Gold war reich an Palladiumgold, enthielt 8—9% PdAu vom Gew. des Goldregulus. Andere Pt-Metalle waren fast völlig abwesend, so dafs hier eine wirkliche natürliche Palladiumgoldverb. vorzuliegen scheint, welche bisher noch nicht beobachtet wurde. — Eine Lsg. von Pd in Königswasser geht bekanntlich beim Eindampfen zur Trockne und Wiederholen des Eindampfens mit HCl vollständig in $PdCl_2$ über, das auf Zusatz von NH_4Cl zur angesäuerten Lsg. des Rückstandes als lauchgrünes Doppelsalz, $2NH_4Cl.PdCl_2$, ausfällt. Dieses Salz l. sich leicht in W. zu einer intensiv rotbraunen Fl. Bei dem Palladiumgold schied sich indes nicht dieses Salz, sondern das dem $PdCl_4$ entsprechende Salz $2NH_4Cl.PdCl_4$ als dunkelrotes, kryst. Pulver, ähnlich dem unreinen Platinsalmiak, unter dem kryst. Goldsalz aus, von welch' letzterem es durch k., nicht zu verd. A. quantitativ befreit werden konnte. Die Ggw. einer genügenden Menge von $AuCl_3$ verhindert demnach die Reduktion des $PdCl_4$ zu $PdCl_2$ scheinbar vollständig, was bei der Verarbeitung von Platinerz zu berücksichtigen ist. Eine überwiegende Menge von $PtCl_4$ scheint ebenfalls eine Reduktion des $PdCl_4$ partiell zu verhindern. (Z. anorg. Ch. **4**. 300—2. St. Petersburg. Chem. Lab. d. kais. Nicolai-Ing.-Akad.) HEFELMANN.

H. Le Chatelier, *Dissociation des Calciumplumbats.* KASSNER hat vor einigen Jahren vorgeschlagen, bei der Fabrikation des Sauerstoffs das Bariumdioxyd durch Calciumplumbat zu ersetzen, das sich nach folgender Gleichung zers.:

$$PbO_2.2CaO = PbO + 2CaO + O.$$

Die Tensionen, die man bei verschiedenen Temperaturen für die Dissociation des Calciumplumbats beobachtet, sind folgende:

Temperatur	880	940	950	1020	1060	1070	1100	1110°
Druck in Millimetern Hg	47	112	117	350	557	570	940	1040

Die Dissociation erfolgt also bei viel höherer Temperatur als bei dem Bariumdioxyd. Die Temperatur, auf die man diese Substanz bei der industriellen Darst. des Sauerstoffs erhitzt, entspricht einer Tension von $^1/_{10}$ Atmosphäre oder 700° nach den älteren Bestimmungen des Vf. Die entsprechende Temperatur für das Plumbat würde 900° sein, also um 200° höher. Das ist natürlich wegen des stärkeren Verbrauchs an Feuermaterial und der stärkeren Abnutzung der Apparate ein grofser Nachteil. Andererseits hat das Calciumplumbat über den Baryt den grofsen Vorteil der schnelleren u. leichteren Sauerstoffaufnahme. (C. r. **117**. 109—10. [10/7.*].) SACHSSE.

Georg Staats, *Über den Einfluſs der Reibungselektrizität auf die Amalgambildung.* Kleine Silberscheiben wurden amalgamiert. Nicht elektrisiert bilden dieselben in wenigen Sekunden 23,07% Amalgam, elektrisiert 72,09% Amalgam. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1796—97. 27/7. [8/7.] Crone a. d. Br.) FROMM.

Bogdan, *Über ein krystallisiertes basisches Kupferseleniat und über eine analoge Kobaltverbindung.* Durch Erhitzen einer 10%igen Lsg. von neutralem Kupferseleniat auf 240—250° während 10—12 Stunden erhielt der Vf. sehr schöne, prismatische, durchsichtige, smaragdgrüne, kleine Krystalle der Zus. $2SeO_3.3CuO.4H_2O$. Dieselben sind in W. unl., in Säuren ll. und verlieren erst bei 250° W. unter Zers.; der Vf. glaubt trotzdem, daſs nur ein Molekül W. Konstitutionswasser, drei Krystallwasser sind. Auf analoge Weise wurden rote, nadelförmige Krystalle der Zus. $3SeO_3.4CoO.H_2O$ dargestellt, die ebenfalls in W. unl., in Säuren l. sind. (Bull. Soc. Chim. Par. [3.] **9**. 584—86. Bukarest.) BODLÄNDER.

A. Granger, *Über krystallisiertes Kupferphosphür.* Roter Phosphor mit einer ammoniakalischen Lsg. von Kupferphosphit im geschlossenen Gefäſs auf 130° erhitzt, verwandelt sich in ein graues, krystallines Pulver von Kupferphosphür Cu_2P_2. Wenn 130° nicht überschritten werden, so ist das Phosphür frei von metallischem Kupfer. Das Kupferphosphür sieht graphitähnlich aus, wird von Cl und Br schon in der Kälte angegriffen, wird von verd. HNO_3 und HCl leicht gelöst und explodiert durch Schlag, wenn es mit Salpeter oder chlorsaurem Kali gemischt ist. Die Salzsäurelsg. des Kupferphosphürs giebt mit Kaliumcarbonat einen Nd. von Kupferoxydul; mit Ammoniak u. Silbernitrat einen Nd. von metallischem Silber. (C. r. **117**. 231—32. 24/7.) FROMM.

Carl Friedheim, *Beiträge zur Kenntnis der komplexen Säuren.* VI. Mitteilung. (Vgl. **93**. I. 467.) *Die sogenannten „Phosphormolybdänsäuren" und ihre „Salze".* Diese Säuren scheinen mit den Siliko-, Phosphor- und Borowolframaten und den Arsenomolybdaten (l. c.) in eine Klasse zu gehören, da von allen die sogen. freien Säuren darstellbar sind, die sämtlich „Salze" bilden, welche Basis und zwei Säuren in mannigfachem Verhältnis enthalten. Rein äuſserlich unterscheidet man gelbe und weiſse Phosphormolybdate. Die gelben Verbb. enthalten auf 2—3 Mol. Basis 1 Mol. P_2O_5 und 18—24 Mol. MoO_3, die weiſsen Verbb. enthalten nur 5 Mol. MoO_3 auf dieselben Mengen der anderen Bestandteile.

A. Die gelben Verbindungen. Eine gelbe Phosphormolybdänsäure entdeckte zuerst BERZELIUS, das phosphormolybdänsaure Ammon wurde zuerst von GMELIN dargestellt und von H. ROSE, SVANBERG, STRUVE, SONNENSCHEIN, SELIGSOHN, NUTZINGER, SPIESS, EGGERTZ, VON LIPOWITZ, DEBRAY, RAMMELSBERG, FINKENER, GIBBS und HUNDESHAGEN genauer untersucht. Die Angaben über die Zus. des Salzes lauten sehr widersprechend, nicht minder auch diejenigen über die Zus. der swl. gelben K-Verb. Nach FINKENER wechselt das Verhältnis von Basis und W. im NH_4- wie im K-Salz innerhalb weiter Grenzen. HUNDESHAGEN fügte diesen swl. Salzen die in W. ll. Na-Salze hinzu von der Zus.:

$$(3—x)Na_2O.P_2O_5.24MoO_3 + (58 + x)H_2O,$$

deren Lsg. durch NH_4NO_3 unter Bildung eines gelben Nd. gefällt wird, und eine zweite Klasse von ll. Na-Salzen der Zus.:

$$(3—x)Na_2O.P_2O_5.18MoO_3 + (25 + x)H_2O,$$

deren Lsg. erst auf Zusatz von HNO_3 eine Fällung geben, also auch l. NH_4-Salze bilden. — Aus dem gelben NH_4-Salz erhielt DEBRAY auf Zusatz von Königswasser frei in W. l. Phosphormolybdänsäure in Krystallen, die nach ihm auf 1 Mol. P_2O_5 20 Mol. MoO_3, nach FINKENER und GIBBS auf 1 Mol. P_2O_5 24 Mol. MoO_3 enthalten. FINKENER stellte diese Säure durch Sd. von H_3PO_4 mit H_2MoO_4, DRECHSEL durch Ausschütteln der mit HCl versetzten Lsg. der „Salze" mit Ä. dar.

B. Weiſse Verbindungen. Die gelben Verbb. sind sämtlich l. in Alkalien, wobei farblose Lsgg. entstehen, aus denen die weiſsen Verbb. auskrystallisieren. Man

unterscheidet: 1. Salze der Reihe $3R_2O.P_2O_5.5MoO_3 + 7aq.$, die von ZENKER, DEBRAY und RAMMELSBERG untersucht wurden. — 2. Salze der Reihe: $5R_2O.2P_2O_5.10MoO_3 + xaq.$, die mit der vorigen in naher Beziehung stehen. — 3. Salze der Reihen: $5R_2O.P_2O_5.16MoO_3 + 14aq.$ u. $5R_2O.P_2O_5.15MoO_3$, die in keiner Beziehung zu 1, 2 und 3 stehen. Die weifsen Verbb. gehen sämtlich durch Behandlung mit Säuren in die gelben über. Man betrachtet die weifsen Verbb. als Salze komplexer Säuren, von denen nur die mit 24 Mol. MoO_3 isoliert ist und nach MICHAELIS die Konstitution:

$$HO.MoO_2.O \ldots . OMoO_2.OPO(OH)_2$$

besitzt oder analog der von SPRENGER für die „Phosphorwolframsäure" vorgeschlagenen, von KEHRMANN auf andere „Phosphorwolframate" übertragenen Formel als:

$$OP(O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2OH)_3,$$

aufgefafst werden kann. Diese „freie Säure" ist aber so wenig beständig, dafs sie sich nicht einmal aus W. ohne Zers. umkrystallisieren läfst, auch sprechen FINKENER's Verss. gegen die Gleichartigkeit der 8 HO-Gruppen und gegen die Annahme, dafs eine dreibasische Säure vorliegt. Nach HUNDESHAGEN kommt die Bildung des gelben NH_4-Salzes wie folgt zu stande:

$$OP<\begin{matrix}(OH)_2\\ ONH_4\end{matrix} + 2(MoO_3)_6NH_4.H = OP<\begin{matrix}O(MoO_3)_6NH_4\\ O(MoO_3)_6NH_4\\ ONH_4\end{matrix} + 2H_2O.$$

Auch die gelbe Phosphordedekamolybdänsäure sieht er als eine Phosphordihexamolybdänsäure an; ganz analog betrachtet er die Verbb. mit nur 5 Mol. MoO_3 als Salze einer Diphosphorpentamolybdänsäure. Widersprechend definiert werden die Reihen $3R_2O.P_2O_5.5MoO_3$ und $5R_2O.2P_2O_5.10MoO_3$ und endlich die amorphen weifsen Verbb. von SELIGSOHN, SVANBERG und STRUVE.

Bei der Neubearbeitung des Gebietes im Verein mit G. WIRTZ stellte Vf. folgende Gesichtspunkte auf:

1. Einw. von Molybdänsäure auf die verschiedenen sauren u. neutralen Phosphate. — 2. Abbau der gelben Verbb. durch Einw. wechselnder Mengen von Alkalien, bezw. von Salzen schwacher Säuren. — 3. Überführung der weifsen Verbb. in die gelben mittels Säuren. — 4. Unters. des Verhaltens der betreffenden Körper gegen Salze der Erden etc.

1. Einw. der Molybdänsäure auf die Phosphate des K und des Na. Bisher waren weder Körper, die auf 1 Mol. P_2O_5 6 Mol. MoO_3, noch solche, welche 2 Mol., bezw. 4 Mol. MoO_3 enthalten, bekannt. Durch Einw. von 1 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KH_2PO_4 erhielt Vf. ein Salz: $K_2O.P_2O_5.2MoO_3.13H_2O$, also der Reihe:

$$\text{I. } R_2O.2H_2O.P_2O_5.2MoO_3 = OP<\begin{matrix}OMo_2OR\\ OH\\ OH\end{matrix} \quad \text{oder:} \quad OP<\begin{matrix}OMoO_2.O.H\\ OR\\ OH\end{matrix}$$

und durch Einw. von 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. K_2HPO_4 die Verb. $2K_2O.P_2O_5.4MoO_3.8H_2O$, also der Reihe:

$$\text{II. } 2R_2O.H_2O.P_2O_5.4MoO_3 = OP<\begin{matrix}O.MoO_2.OR\\ O.MoO_2.OR\\ OH\end{matrix}$$

Dagegen konnte Vf. das der Arsenatreihe: $3R_2O.As_2O_5.6MoO_3$ entspr. Phosphat:

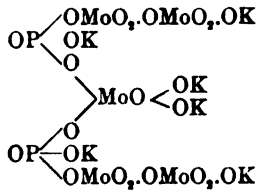
$$\text{III. } 3R_2O.P_2O_5.6MoO_3 = OP<\begin{matrix}OMoO_2.OMoO_2.OMo_2.OR\\ OR\\ OR\end{matrix}$$

weder aus 3 Mol. MoO_3 und 1 Mol. K_3PO_4, noch auf irgend einem anderen Wege

darstellen. (Im Original sind einige störende Druckfehler in den Konstitutionsformeln. Der Ref.)

Der Körper der Reihe I ist der einfachste aller P_2O_5 und MoO_3 enthaltenden Körper, wird aber nicht krystallisiert erhalten. Daneben entstehen eine Reihe von Gemengen verschiedener Verbb. — Wendet man bei II weniger als 2 Mol. MoO_3 an, so entstehen nach einander die Salze: $5K_2O.2P_2O_5.10MoO_3.11H_2O$ und $3K_2O.P_2O_5.5MoO_3.7H_2O$.

Bei Anwendung von 2 Mol. MoO_3 bildet sich zunächst der bekannte Körper: $5K_2O.2P_2O_5.10MoO_3.20H_2O$, dann erst die neue Verb. $2K_2O.P_2O_5.4MoO_3.8H_2O$ und schliefslich ein gleichfalls neuer Körper: $2K_2O.P_2O_5.5MoO_3.6H_2O$. Läfst man mehr als 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. K_2HPO_4 einwirken, so entsteht die gelbe unl. K-Verb. und der letzterwähnte neue Körper. Bei Verss. zur Darst. von III erhält man die beiden bekannten kryst. ll. Körper: $3K_2O.P_2O_5.5MoO_3$ und $5K_2O.2P_2O_5.10MoO_3$ und die bisher unbekannten mikrokryst. Verbb. $2K_2O.P_2O_5.5MoO_3$ und $2K_2O.P_2O_5.4MoO_3$. Verfolgt man die Rk. zwischen $3K_2O.P_2O_5.5MoO_3$ und HNO_3, die schon DEBRAY studierte, quantitativ, so zeigt sich, dafs bei Einw. von mehr als 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Salz Gelbfärbung eintritt, und dafs Körper mit niederem K-Gehalt (etwa: $3K_2O.2P_2O_5.10MoO_3$ oder $K_2O.P_2O_5.5MoO_3$) nicht darst. sind, so dafs 2 At. K anders als die drei anderen gebunden sein müssen:



$= 3K_2O.P_2O_5.5MoO_3.$

Die an P als OK angelagerten Atome K lassen sich durch H ersetzen, während bei Einw. von mehr als 2 Mol. HNO_3 die MoO_3-Ketten gel. werden und Verbb. der Reihe mit 18 oder 24 MoO_3 entstehen. Die Bildung der den weifsen amorphen Prodd. entstehenden Zwischenkörpern kommt durch die Einw. des neuen Körpers $2K_2O.P_2O_5.4MoO_3$ auf das sich gleichfalls bildende K-Molybdät zustande. — Aus $3K_2O.P_2O_5.5MoO_3$ und $CaCl_2$ wurde ein kryst. *Ca-Salz*: $2CaO.3K_2O.2P_2O_5.10MoO_3.22H_2O$ oder $2CaO.H_2O.P_2O_5.5MoO_3 + 3K_2O.P_2O_5.5MoO_3 + 21H_2O$ erhalten.

Durch Einw. von MoO_3 auf *Na-Phosphate* werden die den K-Verbb. analogen Körper erhalten, so aus normalem Na-Phosphat die Verb.:

$$3Na_2O.P_2O_5.18MoO_3.26H_2O,$$

aus Na_2HPO_4 die Verbb.

$$5Na_2O.2P_2O_5.48MoO_3 + 100 \text{ oder } 111 \text{ aq.}$$
$$3Na_2O.P_2O_5.18MoO_3 + 25 \text{ aq.}$$

Die ungemein ll. Verbb. $Na_2O.P_2O_5.2MoO_3$ und $2Na_2O.P_2O_5.4MoO_3$ wurden nicht kryst. erhalten. Durch Umsetzen der der neuen K-Verb. $3K_2O.P_2O_5.5MoO_3.6H_2O$ entsprechenden Na-Verb. mit KCl liefs sich folgende K-Na-Verb. darstellen: $K_2O.Na_2O.P_2O_5.5MoO_3.6H_2O$.

Auffällig ist, dafs, während aus Na_2PO_4 u. MoO_3 und aus NaH_2PO_4 mit MoO_3 und KCl Körper entstehen mit 1 Mol. P_2O_5 auf 3 Mol. Basis, aus Na_2HPO_4 und MoO_3 solche erhalten werden, die das Verhältnis:

$$2{,}5Na_2O.0{,}5H_2O.P_2O_5.24MoO_3 + 49{,}5H_2O$$
$$2{,}67Na_2O.0{,}33H_2O.P_2O_5.18MoO_3 + 25H_2O$$

aufweisen; es mufs bei deren Bildung freie „Phosphormolybdänsäure" zugegen sein.

Es liegen isomorphe Mischungen der „freien Säuren“ mit den „Salzen“ vor, wie bei anderen komplexen Verbb.

Die gelben Verbb. entstehen durch Kondensation von Phosphorsäure oder saurem Phosphat mit sauren Molybdaten, sind also nicht neutrale Salze komplexer Säuren. Der Körper mit $9MoO_3$ hat vielleicht die symmetr. Formel:

$$OP(OMoO_3.OMoO_2.OMo_2OH)_3$$

und stellt eine Triphosphortrimolybdänsäure dar. — Zum Schlusse kündigt Vf. an, daſs z. B. auch H_2SO_4 sich gegen Phosphate Arsenate nicht anders verhält als H_2MoO_4, und daſs überhaupt sämtliche mehrbasische Säuren oder deren Salze „komplexe Salze“ geben, die nur Doppelsalze der Kondensationsprodd. sind. (Z. anorg. Ch. **4**. 275—97. [1. Mai.] Berlin. Wiss.-chem. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

E. Péchard, *Verbindungen der selenigen Säure mit den Molybdaten.* Eine warme Lsg. des gewöhnlichen Ammoniummolybdats, der man $^1/_4$ des Gewichtes vom Molybdat selenige Säure zusetzt, giebt beim Abkühlen Krystalle von *Ammoniummolybdoselenit* $10MoO_3.3SeO_2.4(NH_4)_2O.4H_2O$. Das Salz ist in h. W. viel leichter l. als in k. W., durch Wärme wird es in W., Ammoniak und selenige Säure zers. Salzsäure fällt aus der k. Lsg. des Salzes einen gelblichen, gelatinösen Nd., der aus einem sauren Ammoniummolybdoselenit besteht. — In ähnlicher Weise hat Vf. ferner dargestellt das *Kaliummolybdoselenit*, $10MoO_3.3SeO_2.4K_2O.5H_2O$, in farblosen, hexagonalen Tafeln krystallisierend. Dasselbe ist löslicher als das Ammoniumsalz u. kann sich mit diesem zu dem Doppelsalze $10MoO_3.3SeO_2.4(NH_4K)O.5H_2O$ verbinden. — Das *Natriummolybdoselenit*, $10MoO_3.3SeO_2.4Na_2O.15H_2O$, ist in W. sll. durch Wechselzers. mit diesen Salzen u Chlorbarium erhält man das *Bariummolybdoselenit* mit 3 Mol. Krystallw. Die molybdoselenige Säure selbst konnte nicht krystallinisch erhalten werden. — Auſser den erwähnten Verbb. giebt es noch andere mit weniger Molybdänsäure, z. B. erhielt Vf. ein Salz von der Zus. $5MoO_3.SeO_2.2(NH_4)_2O.2H_2O$. (C. r. **117**. 104—6. [10/7.*].) SACHSSE.

Organische Chemie.

A. Gascard, *Über Myricylalkohol.* Myricylalkohole haben BRODIE aus dem Bienenwachs, MASKELYNE und PIEVERLING aus dem Carnaubaharz und BENEDIKT und ULZER aus Schellack (**88**. 1453, vgl. auch **93**. I. 844) dargestellt. Vf. weist nach, daſs es sich bei allen drei Substanzen um den nämlichen Myricylalkohol handelt; am besten eignet sich zu seiner Darst. das Carnaubawachs. Der Myricylalkohol, F. 88°, l. sich in der Kälte in Bzn., Ä. u. PAe., in der Wärme in A., Chlf. und anderen kohlenstoffreichen Stoffen. Aus A. krystallisiert er beim Erkalten in mkr. Krystallen, deren Gestalt nach dem Lösungsmittel verschieden ist; mitunter verfilzen sich die feinen Nädelchen und sehen dann wie Pergament aus. — Der essigsaure Myricylester schm. bei 73°, der laurins. Ester bei 69—70°, der palmitins. Ester bei 75°, der stearins. Ester bei 78°, der arachins. Ester bei 84°, der cerotins. Ester bei 87°, der melissins. Ester bei 92°, der oleïns. Ester bei 65°, der benzoës. Ester bei 70°, der neutr. oxals. Ester bei 91°; der saure phtals. u. neutrale phtals. Myricylester haben gleichen F., nämlich 79°. (J. Pharm. Chim. [5]. **28**. 49—54. 15/7.) PROSKAUER.

E. J. Maumené, *Über die Darstellung des „Monedats“ (Formiats) von Silber.* Bei der Darst. von Silberformiat durch Umsetzung von Silbernitrat mit Natriumformiat fiel nicht die berechnete Menge Silberformiat aus, wahrscheinlich wegen Bildung eines leichter l. Doppelsalzes. Der Vf. wendet natürlich seine „allgemeinen Gesetze“ zur „Erklärung“ dieser Verhältnisse an. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3]. **9**. 580—84.) BODL.

M. Fileti, *Oxydation und Derivate der Erucasäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Veröffentlichung v. GROSSMANN's (**93**. I. 820) über die Oxydation der Behensäure mit Salpetersäure (Wiederholung der HAUSSKNECHT'schen Versa.), wobei Produkte Brassylsäure, $C_{13}H_{24}O_4$, Arachinsäure, Dioxybehenolsäure (Behenoxylsäure), Nonylsäure neben kleinen Mengen Nitrosononylsäure erhalten wurden, veranlaßte zu folgender Mitteilung.

Die in Gemeinschaft mit G. PONZIO vom Vf. (1892) begonnene Unters. der Einw. der Salpetersäure auf Behenolsäure wurde abgebrochen und die Oxydation der leichter erhältlichen Erucasäure in der Meinung in Angriff genommen, daſs die Oxydationsprodukte dieselben seien. Letzteres erwies sich als nicht ganz richtig.

Erucasäure, mit HNO_3 (D. 1,48) auf 70° erwärmt, liefert in nicht zu starker Oxydation als Produkte: Nonylsäure (Calciumsalz mit 1 Molekül H_2O), in kleiner Menge einer Säure $C_9H_{18}N_2O_4$ (keine Nitrosononylsäure), Brassylsäure, $C_{13}H_{24}O_4$ (F. 114°, prismatische Nadeln; Methyläther derselben, F. 36°, K. 326—328°), Arachinsäure und ein wenig Harz.

Die Erucasäure besitzt die doppelte Bindung wahrscheinlich zwischen dem dreizehnten und vierzehnten Kohlenstoffatom vom Carboxyl ausgehend.

Hinsichtlich der Verss. von A. SAYTZEFF (**93**. I. 637. 639) und von HOLT und BARUCH (**93**. I. 877) wird bemerkt, daſs Vf. bei der Einw. von Schwefelsäure auf Monochlor- und Monobrombrassidinsäure eine Oxybehensäure (F. 83°) mit wahrscheinlich der Gruppe $-CH-CH-$ (mit O-Brücke) erhielt. Die Säure giebt ein in k. W. wl. Natriumsalz und einen bei 57—58° schm. Methylester. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 72—74. 16/6. Turin. Univ.-Lab.) WACHTER.

J. Baruch, *Zur Konstitution der Behenolsäure.* Das Behenoloxim (**93**. I. 6) hat die Formel $C_{22}H_{42}O_2$, nicht $C_{22}H_{40}O_2$. Schwefelsäure bildet nicht die Imidosäure $C_{19}H_{19}.C(NH).CO.COOH$, sondern lagert in eine isomere der Formel $C_{22}H_{43}O_2$, um, die durch konz. HCl im Rohr gespalten wird in Pelargonsäure, $C_8H_{17}COOH$, und Amidosäure, $C_{13}H_{24}(NH_2)COOH$, also *Amino-(13)-triskaidekensäure.* Demnach lagert konz. H_2SO_4 das Oxim um zu Pelargonylaminotriskaidekensäure, $C_8H_{17}CO.NH.C_{13}H_{24}.COOH$ (BECKMANN'sche Umlagerung). Die Spaltung verläuft also wie bei Behensäure zwischen dem 13. u. 14. C-Atom, und Behenolsäure hat die Formel $C_8H_{17}.C(CH_2)_{11}COOH$, der *Erukasäure* und *Brassidinsäure* kommen die Formeln:

$$C_8H_{17}.C.H \quad \text{und} \quad C_8H_{17}.C.H$$
$$H.\ddot{C}.C_{11}H_{22}.COOH \qquad COOH.C_{11}H_{22}.\ddot{C}.H$$

zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1867—72. 24/7. [10/7.] Berlin. Org. Lab. der techn. Hochschule.) WAGNER.

Hugo Mager, *VIII. Über die Konstitution des Suberons u. über die Ringbildung der Pimelinsäure und Azelaïnsäure.* Die wahre Formel des *Suberons* wurde von SCHORLEMMER und DALE festgestellt und zugleich auch nachgewiesen, daſs das durch Salpetersäure zu *α-Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$, oxydiert wird. Die Konstitution dieser Körper wurde durch CRUM BROWN's und J. WALKER's (**91**. I. 217) Synthese der Korksäure bei der Elektrolyse des Kaliumäthylglutarates entschieden. Die vorliegender als Dissertation (Leipzig 1890) erschienenen Arbeit war namentlich die Identität der aus Suberon dargestellten Pimelinsäure mit der von W. H. PERKIN aus Pentantetracarbonsäure gewonnenen (F. 100—102°), sicher nachzuweisen und die normale Pimelinsäure in das Ketohexamethan überzuführen.

Zur Darst. des Suberons durch trockne Dest. von korksaurem Calcium verwendet man am besten auf einmal nur geringe Mengen des letzteren und ferner kleine Portionen mit Eisenhüllen. Das Destillationsprodukt besteht aus W., Hexan (S.

70° an), Suberon (K. 170—190°, hellgrünes, noch unreines Öl) und einer schwärzlichen teerartigen Fl. als Rückstand. Zur Reinigung wird das Rohsuberon mit Wasserdämpfen destilliert, mittels konz. Natriumbisulfitlsg. als Natriumsulfitverb. (schneeweiße, perlmutterglänzende Blättchen durch Waschen mit A. und Ä.) gefällt und durch Erwärmen des letzteren mit Sodalsg. als farbloses, angenehm pfefferminzartig riechendes Öl erhalten.

In sehr heftiger Oxydation wird Suberon durch Salpetersäure (D. 1,2, Wasserbad) zu *Pimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$ (F. 102°, farblose, dünne Täfelchen; Ausbeute 15%), oxydiert, welche sich mit aus Malonsäureester und Trimethendibromür (PERKIN jun.) dargestellter Pimelinsäure (F. 102°) auch in der Leitfähigkeit als vollkommen identisch erwies.

Sonach ist das *Suberon* ohne Zweifel, da es bei der Oxydation die normale, aus Pentan-ω_2-ω_3-tetracarbonsäure entstehende Pentamethendicarbonsäure liefert, auch normales Ketonhexamethen, $\begin{matrix}CH_2—CH_2.CH_2\\ CH_2—CH_2.CH_2\end{matrix}>CO$, und ferner die Korksäure Hexamethendicarbonsäure, $HOCO.(CH_2)_6.CO_2H$.

Das Ringketon der Pimelinsäure, Ketohexamethen. Durch trockene Destillation von entwässertem pimelinsauren Calcium, $C_7H_{10}CaO_4 + H_2O$, entsteht das *Pimelinketon* (Ketohexamethen), $C_6H_{10}O$ (K. 152—155°, farbloses, leicht bewegliches, angenehm pfefferminzartig riechendes Öl aus der in glänzenden Blättchen kryst. Sulfitverb.), welches durch HNO_3 sehr heftig zu *Adipinsäure*, $C_6H_{10}O_4$ (F. 148—149°, farblose Blättchen), oxydiert wird.

Azelaïnketon. Bei der trockenen Destillation von azelaïnsaurem Calcium resultierten Normalheptan (K. 99°) und ein Öl (K. 180—240°, giebt in Blättchen kryst. Sulfitverb.), aus welchem durch Dest. im luftverdünnten Raum das *Azelaïnketon*, $C_9H_{14}O$ (K. 90—91°, bei 23 mm fast wasserhelle Fl., Geruch pfefferminzartig), isoliert wurde. Letzteres wird durch HNO_3 sehr energisch oxydiert und lieferte beim Schütteln mit Permanganatlsg. eine Oxydicarbonsäure, $C_9H_{14}O_5$ (F. gegen 100°, Blättchen aus W., Nadeln aus Ä.), wahrscheinlich Oxykorksäure. (LIEBIG's Ann. **275**. 356—66. 18/5. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Emilius Looft, *IX. Über neue Holzölbestandteile.* 1. Mitteilung. *Isamylalkohol, Pyridin und α-Methyl-β-ketopentamethenylen.* „Holzöle" sind die Vorläufer von der Rektifikation des Holzteeres und die Nachläufe und Rückstände von derjenigen des rohen Holzgeistes. KRÄMER und GRODZKI fanden in den niedriger sd. Anteilen: Aceton, Essigsäuremethylester, Allylalkohol (ARONHEIM), Äthylaldehyd, Dimethylacetal, Methyläthylketon und Acetonkondensationsprodd. Die von CAHOURS daraus isolierten Homologen des Bzls. sind nach ihnen wahrscheinlich erst mittels konz. H_2SO_4 aus unbekannten Bestandteilen entstanden.

Aus den oberhalb 100° übergehenden Anteilen wurde das Dumasin (nach HENTZSCHEL Adipinketon oder Ketopentamethen) isoliert.

Vf. verarbeitete die über 100° übergehenden Fraktionen der Holzöle, u. geschah die Fraktionierung mit den LE BEL-HENNINGER'schen Dephlegmatoren in langen Glasröhren mit Platinkörbchen und Glassplittern. Sehr gering wurden die Fraktionen 100—120° und 140—160°, und gingen die Hauptmengen bei 120—140° u. 160—180° über. Oberhalb 180° blieben dicklich braune Öle zurück.

Die Fraktionen 120—140° lieferten beim Ausschütteln mit Natriumbisulfitlsg. reichliche Ausscheidung der Sulfitverb. des Adipinketons (Ausbeute an bei 130,5° sd. Adipinketon: 700 g aus 110 l Rohöl). Die abgesogenen und ausgepreßten Fl. schieden sich in eine wss. u. ölige Schicht, welch letztere bei erneuter fraktionierter Destillation Fraktionen von 100—141° ergab. Die Hauptfraktionen bestanden aus: 116—117°

Pyridin, 129—131° Isamylalkohol; 140—141° noch nicht untersucht, wahrscheinlich vorwiegend aus methylierten Pyridinen bestehend.

Die Fraktionen 160—180° ergaben bei der weiteren fraktionierten Destillation nur eine Hauptfraktion um 158°. Ein um 300° übergehender gröſserer Teil wurde noch nicht untersucht. Die um 158° destillierenden Öle bestehen im wesentlichen aus einem ketonartigen Körper, der sich leicht mit Natriumbisulfit, Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindet und sich als *α-Methyl-β-ketapentamethenylen*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CO\\ CH=C-CH_3\end{matrix}$ (K. 157°, wasserhelles, scharf gewürzhaft riechendes, dünnflüssiges Öl; D_{16}. 0,98 075, Molekularbrechungsvermögen 27,601), erwies. Dieses Keton mit Hilfe der Natriumsulfitverb. zu isolieren, gelang nicht, da die unter sehr bemerkbarer Wärmeentwicklung bei Einw. von Natriumbisulfit zunächst erstarrte Masse (perlglänzende Schüppchen) nach kurzer Zeit unter abermaliger Temperaturerhöhung sich wieder löst. Beim Eindampfen scheidet sich das Natriumsalz einer Sulfosäure, $C_{12}H_{18}Na_2S_2O_8 + H_2O$ (farblose, groſse Säulen, sll. in W.) aus, welches durch intramolekulare Umlagerung aus der isomeren Ketonnatriumsulfitverb. entsteht. Aus dem Natriumsalz stellte Vf noch das *Bariumsalz*, $C_{12}H_{18}BaS_2O_8 + 3H_2O$ (glänzende Nadeln), und das *Silbersalz*, $C_{12}H_{18}Ag_2S_2O_8$ (harte, kleine Krystalle, sll. in w. W.), dar.

Das Keton, C_6H_8O (K. 157°), liefert das zur Reinigung des Kupfers benutzte *Oxim*, $C_6H_8:NOH$ (F. 128°, perlmutterglänzende Blättchen aus W.; rhombische Tafeln aus A.; addiert 2Br), und wird durch Kaliumpermanganat zu Essigsäure (Anwesenheit einer Methylgruppe) und Bernsteinsäure (Existenz eines Ringketons) oxydiert. (LIEB. Ann. **275**. 366—82. 18/5. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Franz Weiss, *Über Hippursäureester und Kondensationsprodukte derselben.* (Vorl. Mitt.) Bei der Darst. von Benzoylamidophenylessigsäurephenylester aus der Säure, Phenol und $POCl_3$ war in den Farbenfabriken vormals BAYER & Co. die Entstehung eines wasserärmeren Körpers beobachtet, der bei Temperaturen über 100° entstand. Entsprechende Verbb. entstehen aus den Phenolestern und überhaupt den Estern der Hippursäure, ihre Konstitution entspricht wahrscheinlich der Formel $C_6H_5.CO.N.CH$ $\underset{COR}{\vee\!\!\!/}$, da die Phenolverbb. durch mäſsig starke Salzsäure in Phenol und Hippursäure (Glykokoll und Benzoësäure) gespalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1699—1702. 10/7. [29/6.] Freiburg i. B. BAUMANN's Univ.-Lab.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketoamine.* I. Vf. ging von der Ansicht aus, die Beständigkeit der Diazokörper sei von der „negativen" Natur des Aminradikals verursacht, wie bei aromatischen Aminen, dem Guanidin, den Amidoestern, und hat deshalb salpetrige Säure auf Ketoamin wirken lassen. Er erhielt aus Amidoacetophenon eine Verb., die als Monoketoazophenylglyoxal oder Diazoacetophenon, $C_6H_5.CO.CH<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}$, zu betrachten ist. Analog reagiert Amidocampher, es entsteht Monoketoazocampherchinon, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ \cdot\\ C<\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\end{matrix}$. Benzylamin liefert keinen Diazokörper. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1715—19. 10/7. [29/6.] Bologna.) WAGNER.

L. Bouveault, *Über die Konstitution der dimolekularen Säurecyanide.* Die von BRUNNER dargestellten Säurecyanide (**93**. I. 1064) spalten sich bei der Einw. von rauchender HCl in substituierte Tartronsäuren und die den angewandten Anhydriden entsprechenden Säuren. Zur Erklärung dieser Rk. verweist der Vf. auf die von ihm

u. HANRIOT (**89**. II. 28) aufgestellten Annahmen über die Dimerisation der Nitrile; hierbei erfolgt die Reaktion:

$$\mathrm{R.CN + \underset{\underset{R'}{|}}{CH_2}{-}CN = R{-}\underset{\underset{R'}{|}}{C(NH){-}CH}{-}CN.}$$

In ähnlicher Weise findet bei den Säurecyaniden die Bindung statt:

$$\mathrm{R.CO.CN + \overset{\overset{R}{|}}{CO}{-}CN = R{-}CO{-}\underset{\underset{N{-}O}{\|\ |}}{C{-}C}{-}CN.}$$

Bei dieser Auffassung sind die dimolekularen Säurecyanide innere Anhydride der Monoxime von Oxy-α-diketoncyaniden, u. diese zersetzen sich nach der Gleichung:

$$\mathrm{R{-}CO{-}\underset{\underset{NOH\ OH}{\|\ |}}{C{-}\overset{\overset{R}{|}}{C}}{-}CN = R.CO.OH + \underset{\underset{N\ OH}{\|\ |}}{C{-}\overset{\overset{R}{|}}{C}}{-}CN,}$$

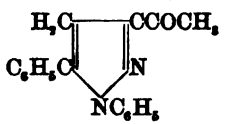
Vielleicht könnte man die ganze Kohlenstoffkette der dimolekularen Säurecyanide zusammenhalten, wenn man den Carbonylsauerstoff oximiert. Wie die β-Ketonnitrile bei Behandlung mit Kupferacetat in alkohol. Lsg. sich in ein Diacetylderivat umwandeln, indem die CN-Gruppe als Kupfercyanid eliminiert wird, geben vielleicht auch die als substituierte β-Ketonnitrile aufzufassenden dimolekularen Säurecyanide bei einer analogen Rk. Monoxime von Triketonen, R.CO.C(NOH).CO.R, die in der Fettreihe noch nicht bekannt sind. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 576—78. Lyon.)

BODLÄNDER.

G. Marchetti, *3-5-Dicarbopyrazolsäure.* Gelegentlich der Arbeit von BUCHNER und PAPENDIECK (**93**. I. 727) über die 3-5-Dicarbopyrazolsäure hat BUCHNER die Bemerkung gemacht, daſs die von MARCHETTI erhaltene Säure nicht die 3-5-Pyrazoldicarbonsäure sein könne, weil MARCHETTI ihren F. zu 180° angegeben und in dem Barytsalze nur 1 Mol. Krystallwasser gefunden habe, wogegen die 3-5-Pyrazoldicarbonsäure von BUCHNER und PAPENDIECK bei 287—290° schm. und ihr Barytsalz 4 Mol. Krystallwasser enthält. Vf. bemerkt nun, daſs die Angabe von 180° auf einem Druckfehler beruhe, und es statt dessen 280° heiſsen müsse, wie auch aus einer anderen Stelle derselben Abhandlung deutlich ersichtlich sei. Der Unterschied, der noch zwischen 280° u. 287—290° besteht, beruht darauf, daſs BUCHNER seine Temperaturangabe korrigiert habe, denn Vf. findet den korrigierten F. jetzt ebenfalls höher, nämlich zu 286°. Auch der Unterschied im Krystallwasser des Barytsalzes beruht, wie Vf. zeigt, auf kleinen Verschiedenheiten in der Darst. Es ist also bewiesen, daſs zwischen der von BUCHNER u. dem Vf. beschriebenen Säure kein Unterschied besteht. (Gaz. chim. ital. **23**. I. 567—69. 30/6.) SACHSSE.

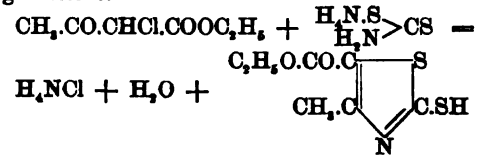
G. Ciamician u. **C. M. Zanetti**, *Über die basischen Eigenschaften der Pyrrole.* BAMBERGER hat (**93**. I. 778) in den Pyrrolen eine vierwertige Imingruppe angenommen u. dies mit der Unfähigkeit, Salze zu bilden, begründet. Diese Unfähigkeit ist nicht geradezu vorhanden, alle Ketopyrrole (z. B. Acetylpyrrole) bilden normale Salze, andere dann, wenn diese schwer löslich sind, sonst werden sie durch W. hydrolytisch gespalten. Die basischen Eigenschaften der Amine hängen nach des Vfs. Ansicht hauptsächlich von der Natur der substituierenden Radikale ab, und die aromatischen Gruppen, zu denen sie das Pyrrol rechnen, sind besonders zur Abschwächung der basischen Eigenschaften befähigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1711—14. 10/7. [29/6.] Bologna.) WAGNER.

Aug. Bischler, *Über eine neue Synthese von Pyrazolderivaten.* Nach der (**92**. II. 1068) beschriebenen Synthese werden von Vf. und W. Oser neue Pyrazolderivate dargestellt. Aus p-Diazotoluolchlorid u. Natriumphenacylacetessigester entsteht neben dem *α-Tolylhydrazon* des *α-β-Diketobuttersäureäthylesters*, strohgelbe Nadeln aus Bzl., F. 189°, die *1-p-Tolyl-5-phenylpyrazolcarbonsäure*, hellgelbe Prismen, F. 194—195°, sll. in Ammoniak, KOH, NaOH, Soda, Aceton, Essigäther, Chlf., welche die Knorr'sche Pyrazolreaktion geben (**93**. I. 386). Aus o-Diazotoluolchlorid und Natriumphenacylacetessigester entstehen drei Produkte a. *α-o-Tolylhydrazon der α-β-Diketobuttersäure*, dicke, orangegelbe Nadeln aus A. oder Bzl., F. 135°. b. *o-Tolylazo-1-o-tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure*, orangerote Nadeln aus h. A. oder Bzl., F. 179°; giebt die Knorr'sche Pyrazolreaktion nicht. c. *1-o-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure*, orangegelbe Prismen, F. 170—171°, giebt die Knorr'sche Pyrazolreaktion. Aus Diazobenzolchlorid u. Natriumacetonylacetessigester entsteht neben dem *α-Phenylhydrazon der α-β-Diketobuttersäure*, strohgelbe Nadeln, F. 156°, die *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure*, farblose Nadeln aus h. W., F. 106°; enthalten ein Molekül Krystallwasser. Giebt die Pyrazolreaktion. Aus Diazobenzolchlorid und Natriumdesylacetessigester wurde die *1,4,5-Triphenylpyrazol-3-carbonsäure*, F. 245°, und aus dieser das



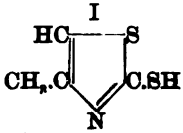
1,4,5-Triphenylpyrazol, F. 212°, gewonnen. Aus Diazobenzolchlorid und Phenacylacetessigsäure entsteht neben einer geringen Menge dunkelroter Prismen, F. 132°, ein Körper $C_{17}H_{14}N_2O$ in flachen Nadeln, F. 88°, welcher wahrscheinlich dem nebenstehenden Keton entspricht u. die Pyrazolreaktion zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1881—90. 24/7. [6/7.] Zürich. Univ.-Lab. d. Prof. Merz.) Fromm.

A. Miolati, *Synthese des Merkaptothiazols* (vergl. **91**. I. 615. 616; **93**. I. 640). Mischt man konz. alkohol. Legg. von äquivalenten Mengen Chloracetessigsäureäther und Ammoniumsulfocarbamat, so scheidet sich unter Temperaturerhöhung Chlorammonium ab. Man setzt dann zu der Fl. einen grofsen Überschufs W. und erhält eine Abscheidung von Flocken, die aus weifsen mikroskopischen Krystallen bestehen. Man reinigt diese Substanz durch Auflösung in der möglichst geringen Menge Eg. und fällt das Filtrat mit W. Das Produkt wird zuletzt aus sd. A. umkrystallisiert, wobei man weifse Nadeln erhält, die bei 141° schm. und die Zus. $C_7H_9S_2O_2N$ haben. Die Verbindung ist der Äthyläther der *Methylmerkaptothiazolcarbonsäure*, die nach folgender Gleichung entsteht:

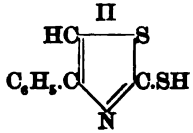


Durch verd. Kali erhält man aus dem Äther die Methylmerkaptothiazolcarbonsäure selbst als in W. unl. krystallinisches Pulver, das unter Zers. bei 211—212° schm. — Durch Kondensation des Ammoniumsulfocarbamats mit Chloraceton entsteht *Methylmerkaptothiazol*, $C_4H_5S_2N$ (I), F. 89—90°, und durch Kondensation des Sulfocarbamats mit Bromacetophenon bildet sich *Phenylmerkaptothiazol*, $C_9H_7S_2N$ (II) in gut ausgebildeten Krystallen des monoklinen Systems, die bei 168° schm.

I



II



(Gaz. chim. ital. **23**. I. 575—80. 30/6.) Sachsse.

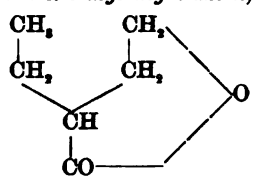
Ch. Tanret, *Kohlehydrate des Topinamburs.* Die Topinamburknollen enthalten eine Reihe von Kohlehydraten, deren Löslichkeit in W. und A. allmählich zunimmt. Die wenigstlöslichen dieser Substanzen, Inulin, Pseudoinulin u. Inulenin sind schon früher (**93**. I. 690; II. 31) beschrieben, und Vf. teilt jetzt die Methode zur Trennung der anderen mit. Dieselbe besteht im wesentlichen in der fraktionierten Fällung mit Baryt und A. Dadurch lassen sich zwei neue Stoffe isolieren, die Vf. *Helianthenin* und *Synanthrin* nennt. Das *Helianthenin* krystallisiert in mikroskopischen Nadeln, die zu Kugeln vereinigt sind. Es ist in seinem Gewichte k. W. l., und auch seine Löslichkeit in A. ist ziemlich groſs, nimmt aber mit der Zunahme der Stärke des A. um einige Grade rasch ab. Bei 22° l. es sich in 7,5 Teilen A. von 60°, 28 Teilen von 70°, 70 Teilen von 74°, 144 Teilen von 80° und 300 Teilen von 84°. Das Helianthenin schm. bei 176°. Sein $[\alpha]_D$ ist gleich —23,5°, das sich durch verd. Säuren auf —70,2° erhöht. Die Formel kann durch $12(C_{12}H_{10}O_{10}).3H_2O_2$ oder $C_{144}H_{126}O_{126}$ ausgedrückt werden. Es geht durch Hefe nur schwer in Gärung über. — *Synanthrin* ist amorph und l. sich in allen Verhältnissen in W. und schwachem A., F. 170°, $[\alpha]_D$ = —17°, nach Einw. von schwachen Säuren — 70,6°, die dabei entstandenen Zucker sind Glykose und Lävulose. Synanthrin ist gärungsfähig, seine Formel ist $8(C_{12}H_{10}O_{10})H_2O_2$ oder $C_{96}H_{82}O_{82}$. Die Substanz verhindert den Rohrzucker, mit sd. Baryt Bariumsaccharat zu geben. Der inaktive Zucker der Topinamburknollen, den man Lävulin oder Synanthrose genannt hat, ist ein Gemisch von Saccharose und Synanthrin. Helianthenin und Synanthrin finden sich auch in den Knollen von Dahlia und in der Sonnenrose. (C. r. **117**. 51—53. [3/7.*].) SACHSSE.

B. Tollens, *Über die Ursache der Birotation des Traubenzuckers.* Frischbereitete Traubenzuckerlsgg. drehen die Ebene des polarisierten Lichtes annähernd doppelt so stark, als dies nach 24 Stdn. der Fall ist. BECHAMP (S. 258) schreibt diese Erscheinung dem Umstande zu, daſs, obwohl *Traubenzuckeranhydrid* aufgelöst wird, frischbereitete Lsgg. Traubenzuckerhydrat enthalten, welches langsam in das Anhydrid wieder dissociiert. Das Anhydrid soll nur die einfache Drehung bewirken. Vf. ist zu den gleichen Resultaten wie BÉCHAMP gelangt. Er beobachtete, daſs die Birotation nicht auftritt, wenn statt W. sehr verd. 2‰ Ammoniak zur Lsg. verwendet wird. Vf. verwendet besondere Aufmerksamkeit auf die Wärmeerscheinungen beim Auflösen von Traubenzucker. *Dextroseanhydrid* zeigt beim Einrühren in W. und in Ammoniak sofort eine Temperaturerniedrigung, welche aber beim W. alsbald in eine Erhöhung übergeht, beim Ammoniak dagegen nicht. Diese Erhöhung der Temperatur wird durch die Hydratbildung hervorgerufen. Beim Lösen von Dextrosehydrat in W. und Ammoniak tritt nach der ersten Temperaturerniedrigung beim Wasser eine geringe Erhöhung ein, beim Ammoniak dagegen nicht. Genaue kalorimetrische Messungen werden in Aussicht gestellt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1799—1802. 24/7. [10/7.].) FROMM.

Hans Sanda, *Über Zersetzung der Galaktose durch Kalkhydrat.* Bei der Einw. von Alkalien u. alkal. Erden auf die Glykosen wurden bisher eine Umwandlung von 41% des angewandten Zuckers in Milchsäure und von 14% in Iso- u. Metasaccharin nachgewiesen. Um die Umwandlungsprodd. des Restes der Zuckers zu erforschen, prüfte der Vf. die Einw. von Ätzkalk auf Galaktose. Durch die Einw. in der Hitze konnte kein Metasaccharin erhalten werden. Dagegen entsteht bei mehrwöchentlicher Behandlung von Galaktose bei gewöhnlicher Temperatur mit Ätzkalk weit mehr *Metasaccharin*, als wenn man Milchzucker derselben Behandlung unterwirft, und zwar 14% des angewandten Zuckers gegen 3% aus Milchzucker. Das von Milchsäure befreite Filtrat des metasaccharinsauren Kalkes gab ein nur schwer zur Krystallisation zu bringendes, anscheinend einheitliches Barytsalz der Formel $(C_6H_{11}O_6)_2Ba.4H_2O$. Bei der Zers. desselben mit Säure schied sich dagegen gut

krystallisierbares Metasaccharin von einem neuen schlecht krytallisierenden Prod
Aus dem Gemenge liefs sich durch Überführung in die Kalksalze der metassach
saure Kalk abscheiden; der Rest konnte weder in Form des Kalksalzes, noch
Zerlegung desselben durch Oxalsäure krystallisiert erhalten werden. Das Bariu
krystallisiert u. ist dem Bariumsalz der Metasaccharins. sehr ähnlich. Es hat die For
$C_6H_{11}O_6.4H_2O$. Bei der Zerlegung durch Säuren spaltet sich sofort W. ab, und
entsteht ein dem Metasaccharin isomeres Lacton, welches der Vf. als *Parassach*
bezeichnet. Es hat $[\alpha]_D$ —26,13°, während $[\alpha]_D$ des Metasaccharins —27,7° ist. W
rend das Metasaccharin, sein Calciumsalz und sein Phenylhydrazid gut krystallisi
konnte eine Krystallisation der entsprechenden Verbb. des Parasaccharins nicht he
geführt werden. Aus *Dextrose* wurde Parasaccharin nicht erhalten.

Wegen der Ähnlichkeit der Bariumsalze und wegen der annähernd gleic
Drehungsvermögen lag die Vermutung nahe, dafs Parasaccharin dem Metassacch
stereoisomer sei. Um dies zu prüfen, wurde die Einw. von HJ, welche mit M
saccharin normales Caprolacton liefert, auf Parasaccharin untersucht. Es entst
dabei *α-Äthylbutyrolakton*, K. 217,5°:



welches mittels seines Barytsalzes identifiziert wu
Es mufs also Parasaccharin eine andere Kohlen
kette enthalten als die bereits bekannten Saccha
und da es bei Oxydation mit Silberoxyd keine E
säure, sondern Glykolsäure liefert, mufs es die K
stitution von 1,2,4,5-Pentanol-3-carbonsäure, CH_2
$CHOH.CH(CO_2H).CHOH.CH_2OH$, oder 1,3,
Pentanol-3-Carbonsäure, $CH_2OH.CH_2.COH(CO_2H).CHOH.CH_2OH$, besitzen. —
die *Konstitution des Metasaccharins* aufzuklären, wurde dasselbe in schwefel
Lsg. durch Natriumamalgam reduziert; es entstand dabei ein FEHLING'sche Lsg. u
reduzierender Sirup, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und
normales Osazon bildet. Es ist demnach wahrscheinlich, dafs die Aldehydgruppe
Reduktionsproduktes der Metasaccharinsäure keinem mit einer Hydroxylgruppe
bundenen C-Atom benachbart ist, und dafs der Metasaccharinsäure die Fo
$CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2.COOH$ einer 3,4,5,6-Hexanolsäure zuko
(Diss., N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **31**. 27—35. 19/7.) BODLÄNDE

Pietro Palladino, *Über die Sorten löslichen Gummis.* In zwei umfangrei
Monographien giebt der Vf. Tabellen über das Verhalten der verschiedenen Gu
sorten gegen Reagenzien und über D., die Zähigkeit, die Acidität und das Dreh
vermögen von Lsgg. derselben. Zum *Nachweis von Dextrin* erwärmt man die Gu
lsg. eine Minute lang mit Anilinsulfat, Chlorbrucin, Brucin, Orcin oder Or
Hiermit giebt reiner Gummi in alk. Lsg. eine hellgelbe bis grünliche Färbung,
rend die Dextrin enthaltenden Gummisorten sich orangegelb, rot oder braun fä
Natürlicher Gummi enthält niemals Stärke. Das Drehungsvermögen ist keine k
stante Eigenschaft eines Gummis bestimmter Herkunft, sondern ist oft bei Te
desselben Stückes verschieden. Das Drehungsvermögen steht zur Acidität in kei
konstanten Verhältnis, u. es kann auch nicht zum Nachweis der Beimengung kl
licher Prodd. benutzt werden. (Il selmi. 1891. Pavia; Atti dagli della societa ligu
di scienze naturali, anno II. vol. II; Bull. Soc. Chim. Paris [3]. **9**. 578—80.) Bo

A. Béhal und **Auger**, *Einwirkung von Malonylchlorid auf aromatische Koh
wasserstoffe in Gegenwart von Chloraluminium.* Die Rk. wurde ausgedehnt
Toluol, Äthylbenzol, die drei Xylole, Mesitylen, Kumol u. Naphtalin. Es entste
dabei Monoketone, $R.CO.CH_3$, Diketone, $R.CO.CH_2.CO.R$ u. verschiedene KW-st
durch Ortsveränderung der Seitenketten. (Bull. Soc. Chim. Paris. [5]. **9**. 362. [23/6.
BODLÄNDE

A. Brochet, *Direkte Verbindung der Äthylenkohlenwasserstoffe mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Um eine Verb. zwischen Hexylen und Bzl. zu erzeugen, mischt man beide KW-stoffe und schüttelt mit ungefähr 10% gewöhnlicher Schwefelsäure von 66 Bé. Beide Fll., und namentlich die Schwefelsäure, schwärzen sich, erwärmen sich, und es entwickelt sich SO_2. Sobald die erste Rk. vorüber und nach dem Abkühlen, setzt man nach und nach unter fortwährendem Umschütteln neue Mengen Hexylen hinzu, so daſs man ungefähr die Hälfte des Gewichtes Bzl. an Hexylen einführen kann. Man muſs mindestens einmal zum Schlusse der Operation die Säure erneuern. Zuletzt gieſst man die obere Schicht ab und wäscht dieselbe erst mit W., dann mit Natronlauge, wobei sich das Produkt entfärbt. Das überschüssige Bzl. läſst sich wegen des Unterschiedes in dem K. mit dem erhaltenen Produkt leicht verjagen, denn dieses besteht aus einem bei 207—209° sd. KW-stoff, dem *Hexylbenzol*, das sich durch einfache Addition:

$$C_6H_6 + C_6H_{12} = C_6H_5.C_6H_{13},$$

gebildet hat. Das Hexylbenzol bildet eine farblose, bewegliche Fl., die bei 208° sd. und im Geruch an Terebenten erinnert. D_{4-15}. 0,869, Brechungsindex $n_{15} = 1{,}492$. Das molekulare Brechungsvermögen, nach der Formel $\frac{P}{D} \times \frac{n^2-1}{n^2+2}$ berechnet, ist 53,93.

Das Hexylbenzol verbindet sich mit Brom unter Entwicklung von HBr, mit rauchender Schwefelsäure erhält man eine Sulfosäure, deren Ba-Salz $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ba. 2H_2O$ ist. Manganat und Permanganat geben nur etwas Oxalsäure, schwach verd. Salpetersäure liefert Benzoësäure, mit Chromsäuremischung erhält man Ameisensäure. Vf. bezeichnet den neuen KW-stoff als *Methylbutyltoluol* oder *Methylbutylphenylmethan*.

Dieses synthetische Verf. ist bei allen KW-stoffen der Äthylenreihe anwendbar, mit den Amylenen sind aber die Ausbeuten nicht so gut wie bei dem normalen Hexylen. (C. r. **117**. 115—17. [10/7.*].) SACHSSE.

A. Brochet und **P. le Boulenger**, *Über die Kondensation von Alkoholen der Fettreihe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.* 2 Teile konz. Schwefelsäure, 1 Teil Äthylalkohol und ½ Teil Bzl., im geschlossenen Rohr auf 175—200° erhitzt, geben ein Gemenge von KW-stoffen, welches zuerst mit Dampf und dann direkt destilliert sich in Bzl., Monoäthylbenzol, K. 137°, und Hexäthylbenzol, lange Nadeln, F. 123°, zerlegen läſst. Aus normalem Propylalkohol enthält man unter den gleichen Bedingungen *Monopropylbenzol* und *Hexapropylbenzol*, zentimeterlange Nadeln, F. 118°, sublimierbar, sll. in A. und Bzl., l. in A., neben KW-stoffen, K. 210—240°, welche wahrscheinlich *Di- und Tripropylbenzole* enthalten. Isobutylalkohol ergiebt unter denselben Bedingungen ein *Monobutylbenzol*, K. 167—168°, und ein *Dibutylbenzol*, K. 230—240°. Die besten Ausbeuten erhält man beim Propylalkohol, weniger beim Äthyl- u. Isobutylalkohol, gar nichts beim Methylalkohol. Schon früher (vorst. Ref.) wurde aus Hexylschwefelsäure und Bzl. das *Hexylbenzol* neben Benzolsulfosäure in der Kälte gewonnen:

$$HO.SO_2.OC_6H_{13} + 2C_6H_6 = C_6H_5SO_3H + C_6H_5.C_6H_{13} + H_2O.$$

Die niederen Alkylschwefelsäuren reagieren nicht in der Kälte auf Bzl. Bei der Anwesenheit eines Überschusses von Schwefelsäure bildet sich ohne Zweifel $C_6H_5SO_3H$ und $C_2H_5O.SO_3H$, welche erst bei 175° mit einander reagieren, genau der Temperatur, bei welcher sich aus der *Äthylschwefelsäure Äthylen* bildet. (C. r. **117**. 235—38. 24/7. Lab. d. Schule f. Physik u. Chemie.) FROMM.

C. Willgerodt, *Zur Kenntnis der Jodoso- und Jodoverbindungen.* I. Vf. unterscheidet zwischen freien Jodosoverbb., Salzen der Jodosoverbb. und Jodoverbb. Die

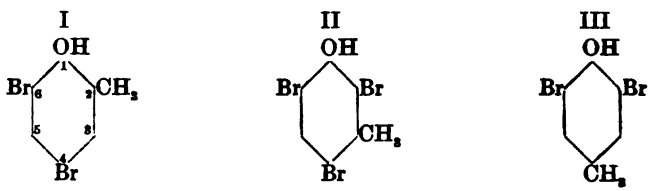
Jodososalze sind entweder Neutralsalze wie die Acetate, Nitrate, Chromate, Jodate, Chloride, oder es sind basische Jodososalze wie die Jodosobenzoësäure, der die Formel $H_4C_6\langle^{JOH}_{CO}\rangle O$ zugeschrieben wird. Auf die „Richtigstellungen" V. MEYER's (S. 366) erwidert Vf. folgendes: 1. Der Unterschied der Menge des aus Jodkaliumlsg. durch die Jodosokörper ausgeschiedenen Jods erklärt sich daraus, daſs V. MEYER in saurer, Vf. in wässeriger Lsg. titriert habe. 2. Ganz reine Jodoverbb. scheiden in der That in wässeriger Lsg. aus Jodkalium kein Jod aus, indessen reduzieren Säuren, wie HCl und HJ, die Jodoverbb. zu Jodosoverbb. 3. Beim Übergang des *Jodosobenzol* in *Jodobenzol* ist der Sauerstoff der Luft nicht beteiligt, was Vf. bereits selbst veröffentlicht hat (Seite 259). 4. Mit seiner Entdeckung, daſs Jodosobenzol schon zwischen 90—100° ohne den Einfluſs der Luft in Jodobenzol übergeführt wurde, habe er die Umsetzungstemperatur der Base schon festgesellt. 5. Seine Darstellungsweise des Jodosobenzols sei durch V. MEYER nicht verbessert worden.

II. Isomere *Nitrojodoso-* und *Nitrojodobenzole. m-Nitrojodosobenzol* u. *m-Nitrojodobenzol* (Seite 259). *p-Nitrojodosobenzol* explodiert bei 82—83° ohne Knall und verwandelt sich dabei in p-Nitrojodbenzol, F. 170°, und wahrscheinlich Jodsäureanhydrid. *Acetat des p-Nitrojodosobenzols* entsteht schon in der Kälte. *p-Nitrojodobenzol* aus p-Nitrojodosobenzol durch Kochen mit Wasser; nebenbei entsteht *p-Nitrojodbenzol*. *Das p-Nitrojodobenzol* bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, farblose, sechsseitige Täfelchen, Explosionspunkt 212—213°. *o-Nitrophenyljodidchlorid*, gelbe Krystallmasse, zersetzt sich bei 96°, nicht unzersetzt um zu krystallisieren. Daraus entsteht *o-Nitrojodobenzol*, orangefarbige Krystalle vom Explosionspunkt ca. 100°, swl. in Chlf. *Essigsaures o-Nitrojodosobenzol* zersetzt sich bei 145°. Durch Kochen des *o-Nitrojodosobenzols* mit W. entsteht neben *o-Nitrojodbenzol*, F. 49—50°, das *o-Nitrojodobenzol*, Täfelchen aus Eisessig, swl. in W. und A., fast unl. in Ä., Bzl. u. PAe., Explosionspunkt 210°. (Ber. Dtsch chem. Ges. **26**. 1802—10. 24/7. [27/6.] Freiburg i. B.)

FROMM.

W. Vaubel, *Über das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascierendes Brom.* I. Die Verss. wurden so ausgeführt, daſs zu einer wenn möglich wss. Lsg. des Körpers zunächst Schwefelsäure und Bromkalium und dann so viel Kaliumbromatlsg. von bestimmtem Gehalte gegeben wurde, bis bleibende Bromreaktion eintrat. Aus der verbrauchten Kaliumbromatlsg. wurde die Menge des von dem betr. Benzolderivat aufgenommenen Broms berechnet.

A. *Phenole.* 1. Phenol nimmt, wie bekannt, drei Atome Brom in Ortho- und Parastellung zur Hydroxylgruppe auf. — 2. Orthokresol nimmt zwei Atome Br in o- und p-Stellung zu (OH) auf (I). — 3. Metakresol nimmt, da o- und p-Stellung unbesetzt, drei Br auf (II). — 4. Parakresol bei freien o-Stellungen 2Br (III).



5. Das Verhalten der Dioxybenzole ist entsprechend dem Einflusse der Hydroxylgruppe von dem der Kresole durchaus verschieden. Brenzkatechin und Hydrochinon nehmen kein Brom auf, sondern werden oxydiert (Hydrochinon zu Chinon). Resorcin nimmt drei Br-Atome auf.

B. *Amidoderivate.* 1. Anilin nimmt wie Phenol drei Br-Atome in o- u. p-Stellung auf. — 2. Die Toluidine verhalten sich wie die Kresole. — 3. Die Diamine verhalten sich ähnlich wie die Dioxybenzole (nachgewiesen für m- und p-Phenylendiamin). Das aus p-Phenylendiamin erhaltene Oxydationsprod. ist wahrscheinlich Anilinschwarz.

C. *Amidobenzolsulfosäuren.* Der Einfluſs der Amidogruppe ist jenem der Sulfogruppe (Orientierung nach m-Stellung) überlegen. Die m-Amidobenzolsulfosäure nimmt 3 At. Br, und zwar die ersten zwei rasch, das letzte langsamer auf. Die Sulfanilsäure (HEINICHEN) nimmt 2 At. Br in Stellung 2 und 6 auf.

Schlüsse hieraus: Die Gruppen OH und NH_2 begünstigen den Eintritt von Brom in die o- und p.Stellung. Stehen zwei derartige Gruppen in m-Stellung zu einander, so wirken sie vereint zu Gunsten der Br-Aufnahme in diese Stellungen; sie verhindern dieselbe aber, wenn sie sich in o- und p-Stellung zu einander befinden. Sie wirken also schützend auf die zu ihnen in m-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome.

Mit diesen Erscheinungen steht die vom Vf. (**91**. II. 423) gegebene Benzolkonfiguration im Einklang, welche über obige Beobachtungen Aufschluſs giebt. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 75—78. 16/6.) WACHTER.

H. Cousin, *Einwirkung von Schwefelsäure auf Brenzkatechin und Homobrenzkatechin.* Läſst man *Brenzkatechin* mit der doppelten Menge reiner Schwefelsäure einige Tage stehen, so erhält man eine krystallinische M., die, mit Ba-Carbonat behandelt, das Ba-Salz einer Monosulfosäure, $[C_6H_3(OH)_2SO_3]_2Ba + 4H_2O$, liefert. Das Ba-Salz bildet kleine Prismen. Das K-Salz derselben Säure, $C_6H_3(OH)_2SO_3K$, bildet seideglänzende Nadeln, die sternförmig gruppiert sind. Die Säure selbst bildet feine, weiſse Nadeln, die sehr zerflieſslich sind und bei 53—54° schm. Die Einw. von Schwefelsäure auf Brenzkatechin bei Wasserbadtemperatur ergiebt dasselbe Sulfoderivat als Hauptprodukt, als Nebenprodukt scheinen sich geringe Mengen von einer Disulfosäure des Brenzkatechins zu bilden. Eine solche Disulfosäure erhält man durch Einw. von Schwefelsäure, die 30% Anhydrid enthält, auf Brenzkatechin. Vf. erhielt dabei das Salz $C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2.HO_2$. — Mit *Homobrenzkatechin* erhält man sowohl mit gewöhnlicher Schwefelsäure als mit anhydridhaltiger nur eine Monosulfosäure, deren Ba-Salz $[C_7H_5(OH)_2SO_3]_2Ba.3H_2O$, und deren K-Salz $C_7H_5(OH)_2SO_3K.H_2O$ ist. Die Säure selbst bildet lange zerflieſsliche Nadeln, die bei 93—94° schm. und sich am Lichte braun färben. (C. r. **117**. 113—15. [10/7.*].) SACHSSE.

O. N. Witt und **Ed. S. Johnson**, *Über Azoderivate des Hydrochinons.* Um die reduzierenden Wirkungen des Hydrochinons bei der Kombination mit Diazoverbb. zu vermeiden, benzoylieren Vff. zunächst das Hydrochinon, kombinieren es alsdann mit den Diazoverbb. und verseifen die gebildeten Azoderivate. *Monobenzoylhydrochinon.* 1 Teil Hydrochinon in 30 Teilen W. mit 2 Teilen Soda und etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt, geben, gut durchgeführt, gute Ausbeute; glasglänzende, flache Nadeln aus A., F. 162—163°. Anilinazohydrochinonbenzoat, orangerote Nadeln oder Täfelchen aus Methylalkohol oder Aceton, F. 110 bis 112°. *Anilinazohydrochinon*, granatrote Nadeln, F. 145—148°, ll. in Ä., Bzl. und Aceton, l. in A., wl. in W. und Lg. *p-Toluidinazohydrochinonbenzoat*, orangegelbe Nadeln, F. 113—115,5°, aus Methylalkohol. *p-Toluidinazohydrochinon*, grünlich, schwarze Nadeln, F. 168—170,5°, aus verd. A. *p-Nitranilinazohydrochinonbenzoat*, braunrote Nädelchen, F. 195—197°, aus verd. Essigsäure. *p-Nitranilinazohydrochinon*, schwarze Tafeln aus A., F. 185—190°, in Alkali mit grüner Farbe löslich. *Tolidinazohydrochinonbenzoat*, granatrote Krystalle, swl. aus sd. Toluol. *Tolidinazohydrochinon.* braunschwarzer Nd., schwer zu reinigen. *Sulfanilsäureazohydrochinonbenzoat*, Natrium- und Bariumsalz, goldgelbe Krystalle. Sulfanilsäureazohydrochinon, Natriumsalz rotbrauner, kryst. Nd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1908—42. 24/7. [13/7.] Charlottenburg. Techn. Hochsch.) FROMM.

H. Fournier, *Über das Phenylallylcarbinol.* Durch die Einw. von Zink und Allyljodid auf Benzaldehyd wurde *Phenylallylcarbinol*, $C_6H_5.CHOH.C_3H_5$, erhalten. Dasselbe bildet eine farblose, dicke Fl. vom K_{760}. 228—229°, D^{18}. 1,004, und besitzt für die Linie D bei 17° den Brechungsindex 1,534. Es addiert 2 Atome Brom. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch bestimmt. Acetylchlorid und Benzoylchlorid wirken entwässernd. Der Essigäther, $C_6H_5.CHO(COCH_3).C_3H_5$, wurde durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Carbinol erhalten. Er ist eine farblose, angenehm riechende Fl. vom K. 239—240° u. D^{18}. 1,015. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 600—1.) BODLÄNDER.

J. N. Collie, *Die Darstellung eines Fluoresceïns aus Camphersäureanhydrid.* (J. Chem. Soc. London **63**. 961—64. — C. **93**. II. 260.) ARENDT.

E. Fiquet, *Kondensation der Aldehyde mit Cyanessigsäure.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **29**. 433—505. — C. **92**. I. 290; II. 323.) ARENDT.

Christoph Hartmann und **Victor Meyer**, *Über Jodobenzoësäure.* (Vgl. ASKENASY und MEYER, S. 366.) Zur Darst. erwärmt man Jodososäure mit $KMnO_4$-Lsg. unter genau einzuhaltenden Bedingungen. Dargestellt wurde $C_6H_4(JO_2)COOAg + {}^1/_2H_2O$ und $[C_6H_4(JO_2)COO]_2Ba$. Alkali bildet Jodbenzoësäure und Benzoësäure, Methylalkohol und HCl, das *Jodosobenzoësäureanhydrid*, F. 219—200°. Bei Anwendung von Äthylalkohol entsteht Jodbenzoësäure. Das Ag-Salz giebt mit CH_3J o-Jodbenzoësäureester, PCl_5 in $POCl_3$ liefert Jodosobenzoësäure. Für diese ist jetzt sogar F. 244° gefunden, er ist also ganz bedeutungslos. — Wasserfreies Isobutylamin und Jodososäure liefern Jodsäure, das Amin wird nur oxydiert. Das Jodosobenzoësäureanhydrid entsteht auch aus der Jodososäure durch Methylalkohol und Salzsäure in der Kälte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1727—32. 10/7. [30/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

L. S. Allen, *Über Jodoso- und Jodoverbindungen der m-Nitro-p-jodbenzoësäure.* S. 366 ist bereits erwähnt, daſs Nitro-p-jodbenzoësäure durch rauch. HNO_3 in p-Jodosom-nitrobenzoësäure übergeht, $C_6H_3(JO)(NO_2)COOH$, goldgelbes Pulver. Durch KJ und Essigsäure entsteht p-Jod-m-nitrobenzoësäure. durch wss. Alkali Nitro- und Jodnitrobenzoësäure. Ester waren nicht zu erhalten, von Salzen sind beschrieben: $Ba(C_6H_3NO_2JOCOO)_2$, $C_6H_3NO_2JO.COOAg$, $C_6H_3NO_2JO.COOCuOH$ u. $(C_6H_3NO_2JO.COO)_2Pb$. Durch $KMnO_4$ in saurer Lsg. geht die Jodosäure in die Jodosäure über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1739—44. 10/7. [30/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

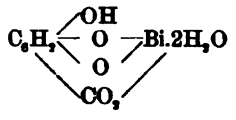
W. Lossen, *Entgegnung.* Vf. reklamiert sein Arbeitsgebiet über *Benzhydroxamsäuren* gegenüber ALFRED WERNER (**92**. I. 288 u. 381). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1818—19. 24/7. [6/7.] Königsberg.) FROMM.

Edmund Klöppel, *Über jodierte und jodosierte p-Toluylsäuren.* Im wesentlichen bereits von ASKENASY und MEYER (S. 366) mitgeteilt. Beschrieben sind: *m-Jod-p-toluylsäure*, $CH_3.C_6H_3J.COOH$, Prismen aus h. W., F. 205—206°. *Jodosonitrotoluylsäure*, $CH_3C_6H_2(JO)(NO_2)COOH$, F. etwa 160° unter Zers.; *o-Jod-p-toluylsäure*, $CH_3.C_6H_3J.COOH$, Nädelchen aus h. W., F. 127°; *Jodoso-p-toluylsäure*, $CH_3.C_6H_3(JO)COOH$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1733—38. 10/7. [30/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Jannasch und **J. Mai**, *Über quantitative Fällungen bei Gegenwart von Hydroxylamin I.* Ggw. von Hydroxylamin kann die Fällung durch NH_3 verhindern oder die Eigenschaft des Nd. verändern. So verschwindet z. B. die Löslichkeit des Chromhydroxyds in NH_3, wenn Hydroxylamin zugegen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1786—87. 24/7. [3/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

H. Causse, *Über das Wismutsubgallat (Dermatol).* B. FISCHER schreibt dem Dermatol (**91**. II. 487) die Formel $C_6H_2.(OH)_3.CO_2Bi(OH)_2$ zu. Vf. hat das

Dermatol krystallisiert mit $2H_2O$ erhalten, kleine, citronengelbe Krystalle, unl. in W., l. in starken Mineralsäuren. Bei der Vereinigung essigsaurer Lsgg. von Pyrogallussäure u. Wismutoxyd erhält Vf. ähnliche kleine, gelbe Krystalle von *Wismutpyrogallat*, $C_6H_3O_3Bi$. Wird das Dermatol acetyliert, so entstehen farblose Krystalle des Wismuttriacetylgallats, $C_6H_2(OC_2H_3O)_3CO_2Bi(O_2H_3)$. Vf. schliefst, dafs dem Dermatol die nebenstehende Formel zukomme, dafs dasselbe also ein Äthersalz, wie das Wismutpyrogallat, sei. Die gelbe Farbe käme den Wismutverbb. der Phenole zu. (C. r. **117**. 232—34. 24/7.) FROMM.



L. Claisen, *Über die Benzoylierung des Benzoylacetons*. Das Dibenzoylaceton ist von E. FISCHER u. BÜLOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2133) dargestellt worden. Nach diesen Autoren sollte es keine sauren Eigenschaften besitzen. Vf. liefs durch Dr. A. SMITH (Inaug. Diss. München 1889) das Dibenzoylaceton neu darstellen, stellte fest, dafs sein Prod. mit dem FISCHER-BÜLOW'schen Prod. identisch, aber stark sauer war. Es löst sich leicht in Natriumcarbonat, treibt aus Kupfer- und Ferriacetat Essigsäure aus und giebt schön krystallisierende Kupfer- und Ferrisalze. Demnach kommt dem Benzoylaceton die Formel $H_3C.CO.CH(COC_6H_5)_2$ und keine andere zu. Ein fernerer Beweis für diese Konstitution liegt darin, dafs es sich in *Dibenzoylmethan* u. Essigsäure spalten läfst. Das *Dibenzoylaceton* wird durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heifsem A. in ein Isomeres, F. 109—112°, verwandelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1879—81. 24/7. 13/7. Aachen. Org. Lab. Techn. Hochsch.) FROMM.

H. Lajoux und **Alexandre Grandval**, *Quecksilbersalicylate*. Die Salicylsäure hat eine Säure- und eine Phenolfunktion und kann demnach ein normales (I) und ein basisches (II) Merkurisalicylat und ein normales (III) und ein basisches (IV) Merkurosalicylat geben:

I $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO_2\\OH\end{matrix}\right)_2Hg$, II $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2\\O\end{matrix}>Hg$,

III $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO_2\\OH\end{matrix}\right)_2Hg_2$, IV $C_6H_4<\begin{matrix}CO_2\\O\end{matrix}>Hg_2$.

Vff. haben diese Salze schon 1880 dargestellt und geben jetzt eine genauere Beschreibung ihrer Darst. und Eigenschaften. (C. r. **117**. 44—47. [3/7.*].) SACHSSE.

P. Cazeneuve, *Metallverbindungen des Gallanilids*. Mit den Alkalien liefsen sich keine krystallisierbaren und analysierbaren Verbb. gewinnen. Mit Kalk- und Barytwasser erhält man weifse Ndd., die sich durch Oxydation leicht blau färben und die allgemeine Formel I haben. Mit Zink liefsen sich alle drei theoretisch möglichen Verbindungen II—IV erhalten.

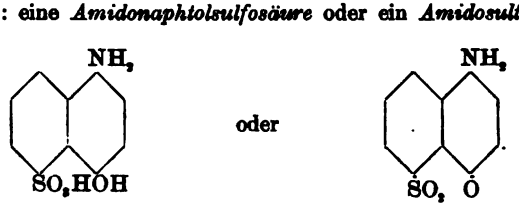
I $C_6H_3\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\O\\O>M\\OH\end{cases}$ II $C_6H_3\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\O\\O>Zn\\OH\end{cases}$

III $\left[C_6H_2\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\OH\\OH\\O\end{cases}\right]_2Zn$ IV $\left[C_6H_2\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\O\\O\\O\end{cases}\right]_2Zn_2$.

Mit Blei erhält man nur eine der Formel II entsprechende Verb. Quecksilber und Kupfer geben keine regelmäfsigen Salze. Die Alkaloide geben mit Gallanilid

Ndd. Anilin giebt eine Verb. $C_6H_2\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\(OH)_2.2(C_6H_5.NH_2)\end{cases}$, die mit der schon bekannten Anilinverb. des Pyrogallols $C_6H_3(OH)_3.2C_6H_5.NH_2$ verwandt ist. (C. r. **117**. 47—50. [3/7.*].) SACHSSE.

Ludwig Gattermann, *Über elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper.* Wenn diese Elektrolyse in konz. Schwefelsäure vorgenommen wird, so wird nicht nur die Nitrogruppe reduziert, sondern auch das zur Nitrogruppe in p-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Hydroxyl substituiert (s. ARTHUR A. NOYER und ARTHUR A. CLEMENT, S. 37). Vf. nimmt an, daſs bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrogruppe intermediär eine Hydroxylamingruppe gebildet wird, welche sich derart umlagert, daſs die Hydroxylgruppe in p-Stellung zum Stickstoff tritt (s. P. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 177 u. **93**. II. 521). Aus Nitrobenzol wurde *p-Amidophenol*, F. 186°, erhalten, aus o-Nitrotoluol wahrscheinlich ein *Amidokresol;* aus m-Dinitrobenzol entsteht *o-p-Diamidophenol*, aus o-p-Dinitrotoluol ein *Diamidokresol*, F. 170°. Bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitroanilin erhält man *o-p-Diamidophenol*, aus o-Nitro-p-toluidin das oben erwähnte *Diamidokresol*, F. 170°, dasselbe entsteht aus *p-Nitro-o-toluidin*, indem die Hydroxylgruppe in o-Stellung tritt, weil die p-Stellung besetzt ist. Reduziert man m-Nitrobenzoësäure, so entsteht die entsprechende *Amidosalicylsäure*, aus m-Nitro-p-toluylsäure die zugehörige *Amidokresotinsäure*. Diese Amidokresotinsäure wurde mit Hilfe der SANDMEYER'schen Rk. in Chlorkresotinsäure, F. 203—204°, Bromkresotinsäure, F. 211°, u. Jodkresotinsäure, F. 227°, übergeführt. Aus Nitroterephtalsäure und Nitroisophtalsäure wurden *Amidooxysäuren* erhalten. Aus $\alpha_1\alpha_2$-Nitronaphtalinsulfosäure entsteht ein neuer Körper: eine *Amidonaphtolsulfosäure* oder ein *Amidosulton:*



In einem anderen Sinne, als die bisher beschriebenen verläuft die elektrolytische Reduktion des p-Nitrotoluols. Der dabei entstehende Körper scheint ein *Nitroamido-o-benzyltoluol* zu sein u. nach folgender Gleichung zu entstehen:

$$H_2N.C_6H_4.CH_2OH + C_6H_4.NO_2.CH_3 = H_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_3.NO_2.CH_3 + H_2O.$$

Das Nitroamido-o-benzyltoluol, F. 119°, bildet derbe, orangerote Krystalle; sein Sulfat ist weiſs; sein Molekulargewicht wurde zu 225 und 229 bestimmt; ber. 242, sein *Acetylderivat*, $C_{14}H_{12}NO_2NHCO.CH_3$, schm. bei 174°, sein *Benzoylderivat* schm. bei 185°; mit *Phenylsenföl* entsteht ein *Thioharnstoff*, F. 167°, mit *Benzaldehyd* ein Kondensationsprod., F. 194°. Beim Diazotieren erhält man ein Phenol, F. 117°, beim Bromieren ein Dibromid, F. 150°, beim Reduzieren mit Zinnchlorür u. HCl entsteht eine *Base* $C_{14}H_{16}N_2$, K. ca. 380°, F. 59—60°, deren Acetylderivat bei 220° schmilzt, und welche beim Diazotieren ein Phenol, F. 138—139°, giebt. Dieses Diamin wurde nach SANDMEYER in ein Dinitril verwandelt, das letztere zur Dicarbonsäure verseift und der Brenzreaktion unterworfen; hierbei entstand *Anthracen*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1844—56. 24/7. 13/7. Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

Arnold Reifsert, *Über die Produkte der Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäure.* Es entsteht ein Gemenge dreier Körper, ein gelber, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, indifferent, F. 231°, eine Säure, $C_{16}H_{14}N_2O_3$, F. 175°, und wahrscheinlich β-Anilidoakrylsäure. Der gelbe, indifferente Körper, F. 231°, wurde auf anderen Wegen von

W. Wislicenus und Spiro (**90**. II. 316) und von C. A. Bischoff (**92**. II. 975) gewonnen und ist ein doppelt anhydriertes Weinsäuredianilid, $C_6H_5\dot{N}\,.\,\dot{C}H\,.\,\dot{C}O$ $CO.CH.NC_6H_5$. Die Säure $C_{16}H_{14}N_2O_3$, Schmelzpunkt 175°, ist von Michael aus Brommaleïnsäure, Brom- oder Chlorfumarsäure u. Anilin erhalten worden u. wurde als *Anilidomaleïnanilsäure*, $C_6H_5NH.C(COOH):CH.CO.NHC_6H_5$, aufgefaßt. Aus diesem Körper entsteht beim Erhitzen mit Natronhydrat *Dianilidobernsteinsäure*, F. 190° (200°), weshalb Vf. dieselbe nunmehr als *Anhydrodianilidobernsteinsäure* bezeichnet.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\dot{N}\,.\,CH.\dot{C}O \\ C_6H_5NH.\dot{C}H.COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_5N.CH.COOH \\ \quad\quad \dot{C}O\,.\,\dot{C}H.NHC_6H_5 \end{array}.$$

Die Dianilidobernsteinsäure *(Diphenylamino-2.3-butandisäure)* ist schon früher von Gorodetzki und Hell (**88**. 923) beschrieben. Dinitrosoanilidobernsteinsäure, F. 142,5°, krystallisiert aus verdünntem A. und giebt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure *Diphenylosotriazolidindicarbonsäure*, F. 95°. Die *β-Anilidoakrylsäure (Phenylamino-1-propen-1-säure-3)* ist nur schwer aus dem Reaktionsprod. rein zu erhalten (s. v. Pechmann, **92**. I. 737). Kleine Krystalle, F. 160°, sehr zersetzlich, sll. in A., ll. in Ä., Bzl., Lg., Essigsäure und verd. Mineralsäuren. Zl. in kaltem W. *Anilidoakrylsaures Natron*, kleine, undeutliche Krystalle, deren Lsg. mit Bleinitrat, Silbernitrat, Kupfersulfat, Ferrosulfat, Ferrichlorid Fällungen giebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1758—65. 24/7. [10/7.*] Berlin. I. Lab.) Fromm.

A. Junghahn und **Arnold Reifsert**, *Über die Einwirkung des p-Toluidins auf Dibrombernsteinsäure, sowie über einige Abkömmlinge der Dianilidobernsteinsäure.* Es entsteht *Di-p-tolylsuccin*, goldgelbe, glänzende Blättchen aus A., F. 228°, unl. in W. und Lg., wl. in Ä., ll. in heifsem A., $CHCl_3$, Bzl. und Eisessig. Ferner entsteht *Di-p-toluidobernsteinsäure (Dimetho-2².3⁴-diphenylamino-2.3-butandisäure)*, F. ca. 200°, fast unl. in W., Bzl. und Lg., wl. in Ä. und $CHCl_3$, ll. in Methylalkohol, A. und Eg. Natriumsalz, lange, strahlenförmig gruppierte Nadeln. Calciumsalz, unl. in W. Kupfersalz zersetzt sich bei 100°. Barium-, Ferri-, Ferro-, Quecksilberoxyd, Zink-, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Blei-, Silbersalze. Äthyläther, weifse Nadeln, F. 169°, unl. in W., swl. in Ä., Lg. und kaltem A., ll. in Bzl., $CHCl_3$, heifsem Eg. und A. Dinitrosodi-p-toluidobernsteinsäure, kleine Nadeln, F. 125°, unl. in W. und Lg., wl. in Bzl. und Chlf., ll. in Ä., A. und Eg. *Dehydroprodukt der Diacet-p-toluidobernsteinsäure*, $C_{22}H_{20}N_2O_4$. Säulenförmige Kryställchen, welche sich bei 215° schwärzen, bei 222° völlig zersetzen, unl. in W. u. Bzl., wl. in Aceton, leichter in Chlf., A. u. Eg. *Di-p-acettoluidobernsteinsäure.* Säulenförmige Kryställchen aus Methylalkohol, die sich bei 204° zersetzen, unl. in Lg. und kaltem W., l. in Chlf., Bzl., Ä. und heifsem W., ll. in A. und Eg. Calciumsalz und Bariumsalz krystallisieren mit H_2O. *Di-p-acettoluidobernsteinsäureanhydrid*, weifse Krystalle, F. 232°, unl. in W., swl. in heifsem A., l. in Eg. *Diacetanilidobernsteinsäureanhydrid*, weifse Nadeln, F. 192°, unl. in W. und Lg., l. in heifsem Bzl. u. A., ll. in Eg. *Diacetanilidobernsteinsäure*, weifse säulenförmige Krystalle, F. 172—173° unter Zers., unl. in W., Bzl. und Lg., wl. in Methylalkohol, ll. in A. und Eg. Krystallisiert mit H_2O. Natriumsalz krystallisiert mit $6H_2O$, weifse Blättchen. Silbersalz ist bei 100° beständig. Calciumsalz krystallisiert mit $2H_2O$ in rhomboedrischen Krystallen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1766—73. 24/7. [10/7.*] Berlin. I. Lab.) Fromm.

Theodor Posner, *Über das Styrylamin u. einige Derivate desselben.* Trockenes Styrylchlorid und Phtalimidkalium mehrere Stunden auf 160° erhitzt, geben neben Chlorkalium *Styrylphtalimid*, weifse Nadeln, F. 153°, swl. in W., leichter in heifsem A. und Eg. Styrylphtalimid in 10% warmer KOH gel. und dann mit HCl gefällt,

ergiebt *Styrylphtalaminsäure*, F. 132°, unl. in W., sll. in A. u. heifsem Bzl. Styrylamin kann aus Styrylphtalaminsäure mit HCl und aus Styrylchlorid mit alkohol. Ammoniak neben sekundärer und tertiärer Base erhalten werden. Dasselbe ist ein Öl, $K_{17,5}$. 235—237°; sein Chlorhydrat ll. in W., seidenglänzende Krystalle, F. 210°, sein Pikrat wl. in W., F. 173°, sein Chloroplatinat eigelb, F. 205—207°. *Styrylbenzamid*, Nadeln aus absol. A., F. 94—95°. *Styrylphenylthioharnstoff*, swl. in W. und Ä., zll. in sd. A., F. 116—118°. *Styrylphenyl-ψ-thioharnstoff*, farblose Prismen, F. 205°, unl. in W., zll. in A., sein Chlorhydrat und sein Bromhydrat krystallisieren nicht, das Pikrat schmilzt bei 200°, das Chloroplatinat bei 182° u. Zers. Styrylphtalimid und Brom liefern zwei isomere Styrylphtalimidbromide, F. 165° und 117°, die durch Krystallisation aus sd. Essigester getrennt werden. *Distyrylamin* aus Styrylchlorid u. alkoh. Ammoniak ist ein hochsd. Öl, sein Chlorhydrat bildet grofse Schuppen aus A., F. 223°, sein Pikrat, gelbe Nadeln aus A., swl. in W., F. 126°. *Tristyrylamin*, farblose Nadeln, F. 89°, wl. in W. und A., ll. in Ä. und heifsem A., sein Chlorhydrat, F. 101°, sll. in allen Lösungsmitteln, unl. in Ä., Lg. u. kaltem W., sein Jodmethylat, F. 129—130°, krystallisiert in Säulen, sein Chloroplatinat, F. 195°, ist unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1856—65. 24/7. [12/7.] Berlin. I. Lab.) FROMM.

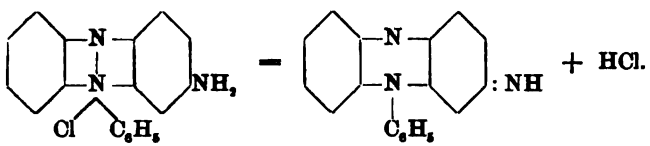
P. Ehrlich und **Georg Cohn**, *Die Einwirkung von Säurechloriden auf Nitrosodimethylanilin.* Veranlafst durch die Veröffentlichung der Arbeit von JOH. PINNOW und G. PISTOR (S. 200), teilen Vff. vorläufig die Resultate der Einw. von Benzoylchlorid auf Nitrosodimethylanilin mit. Es steht ein Körper $C_{15}H_{15}N_2O_2Cl$. F. 91—92°, ll. in W., A. und Essigsäure, swl. in Bzl. und Ä., unl. in Lg. Giebt Doppelsalze

mit Quecksilberplatingoldchlorid, sowie ein Pikrat. Verbindet sich mit Basen und Phenolen zu Farbstoffen. Für die Konstitution kommen die zwei nebenstehenden Formeln in Betracht. Auch andere Säurechloride, wie Acetylchlorid, Benzolsulfochlorid, m-Nitrobenzolsulfochlorid, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlensäureester u. a. reagieren leicht mit Nitrosodimethylanilin, mit Nitrosotetramethylmetaphenylendiamin u. Nitrosodiäthylmetaamidophenol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1756—57. 24/7. [29/6.].) FROMM.

A. Lumière und **A. Seyewetz**, *Über die Salze des o-p-Diamidophenols (1:2:4) und des Triamidophenols (1:2:4:6) mit organischen Säuren.* (Vgl. S. 38.) Von den Salzen des *Diamidophenols* mit organischen Säuren wurden nur das Oxalat und das Pikrat näher untersucht; alle anderen Salze können aus ihren Lagg. wegen deren Zersetzlichkeit nicht krystallisiert erhalten werden. Das Oxalat bildet kleine, weifse Krystalle der Zus. $C_6H_3(NH_2)_2OH.C_2O_4H_2$, l. sich in 2000 Teilen k. W., leichter in der Wärme und ist ll. in Alkalien oder alkal. reagierenden Salzen. Die Lsg. des Oxalats in Natriumsulfitlsg. bildet einen ausgezeichneten, photographischen Entwickler. Das Pikrat des Diamidophenols, $C_6H_3(NH_2)_2OH.2C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet seidenartige, gelbe Nadeln und l. sich bei 15° in 33 Tln. W. Das Salz reduziert Silbersalze, besitzt aber keine für die Photographie interessanten Eigenschaften. Gleiches gilt für das Pikrat des Triamidophenols, $C_6H_3(NH_2)_2OH.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dasselbe l. sich bei 15° in 500 Teilen W. und bildet gelbe Nadeln. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 595—99.) BODLÄNDER.

Prud'homme und **C. Rabaut**, *Konstitution der Farbstoffe der Fuchsingruppe.* ROSENSTIEHL hat (**93.** I. 564) gezeigt, daſs die Farbstoffe der Rosanilingruppe saure Salze mit vier Atomen Chlor oder Brom bilden können, und er schlieſst daraus, daſs dieselben nicht Aminsalze, sondern Äther des amidierten Triphenylcarbinols sind. Vff. schlieſsen sich dieser Ansicht an, weil sie gefunden haben, daſs trocknes Fuchsin trocknes Ammoniakgas unter Wärmeentwicklung und Farbenveränderung absorbiert, und daſs dieses Ammoniak in der Wärme dann vollständig wieder abgegeben wird. Wäre das Fuchsin das Chlorhydrat eines sekundären Amins, so würde es in NH_4Cl und $(C_6H_4.NH_2)_2{=}C{<}\begin{matrix}C_6H_4\\NH\end{matrix}$ gespalten worden sein. Auch das Hexamethylrosanilinviolett absorbiert Ammoniak. Die Verbb. können nur als molekulare angesehen werden. (C. r. **117.** 40—42. [3/7.*].) SACHSSE.

Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Notiz über die Beziehungen der Safranine und Induline.* Die Mauveïne sind als symmetrische Induline erkannt, während sie als phenylierte Safranine gedacht werden können u. bisher den Safraninen angereiht wurden. Vff. finden neu, daſs Safranine durch Anilin in Induline umgelagert werden. Aus Phenosafranin gewannen sie durch Entamidieren das einfachste Safranin, $C_{18}H_{14}N_3Cl$, das sie Aposafranin nennen. Dies geht durch Anilin in das Indulin, $C_{18}H_{13}N_3$, über.



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1655—57. 10/7. [22/6.].) WAGNER.

A. Miolati, *Zur Kenntnis des Parafuchsins.* Vf. schlieſst aus der elektrischen Leitfähigkeit des Parafuchsins, daſs dasselbe ein salzsaures Salz und nicht ein Salzsäureester sein muſs, daſs also die Formeln von E. und O. FISCHER: $(C_6H_4NH_2)_2 : \underline{C.C_6H_4.NH.HCl}$ und von R. NIETZKI: $(C_6H_4NH_2)_2 : C : C_6H_4 : NH.HCl$ weit mehr Wahrscheinlichkeit haben, als die Formel von ROSENSTIEHL und V. v. RICHTER: $(NH_2C_6H_4)_2 : C.Cl$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1788—90. 27/7. [6/7.].) FROMM.

Oechsner de Coninck, *Diagnose der Amidobenzoësäuren u. anderer aromatischer Verbindungen.* Vf. zeigt, daſs man die isomeren Amidobenzoësäuren, die Nitrobenzoësäuren und die Diphenole unterscheiden kann, wenn man ihre alkoh. oder äther. Lsgg. dem Sonnenlichte oder dem diffusen Lichte aussetzt. Die Diagnose ist möglich durch die verschiedenen entstehenden Färbungen, durch die gröſsere oder geringere Stabilität der entstandenen Farben an der Sonne und durch die sehr verschiedene Geschwindigkeit, mit der die Farben entstehen. (C. r. **117.** 118—20. [10/7.*].) SACHSSE.

Th. Decev, *11. Zur Kenntnis der Oxalylverbindungen.* Durch Einwirkung von Ammoniak, Aminen etc. auf den Phenylhydrazidoxalester, $C_2H_5O.CO—CO.NH.NHC_6H_5$, wurden erhalten: 1. *Oxaminsäurephenylhydrazid*, $NH_2.CO—CONH.NH.C_6H_5$ (F. 233°, seideglänzende Blättchen). — 2. *Methylderivat*, $CH_3NHCO—CONH.NH.C_6H_5$ (F. 186°, silberglänzende Prismen), mittels alkoh. Methylamin. — 3. *Phenylderivat*, $C_6H_5NHCO—CONH.NHC_6H_5$ (F. 235°, Prismen), durch Erhitzen (125°) mit Anilin. Oxaminsäurephenylhydrazid sowohl, als auch Phenylhydrazidoxalester geben

mit Acetanhydrid dasselbe Monoacetylderivat von wahrscheinlich der K… $NH_2CO—CO.NH.N.(COCH_3)C_6H_5$ (F. 224°), aus welchem durch Entziehung … kein Kondensationsprodukt gewonnen werden konnte. — 4. *Oxalursäurephen…* (F. gegen 223°, Prismen), mittels Harnstoff bei 140—150°. — *Thiooxalursäure… hydrazid*, $NH_2.CS.NHCO—CO.N_2H_2C_6H_5$ (F. 175°, farblose Nädelchen), mittels… harnstoff bei 140—150°. — 6. Das durch Einw. von Chlorkohlensäureester auf … hydrazidoxalester erhaltene ölige Produkt liefert mit Ammoniak zunächst das … $NH_2CO—CONH.NC_6H_5.COOC_2H_5$ (F. 236°, haarfeine Krystalle) und weiter bei … das *Amid* $NH_2CO—CONH.NC_6H_5.CONH_2$ (F. oberhalb 300°, Blättchen). — Bei … wirkung von Äthoxalylchlorid auf Oxamethan entsteht neben *Äthoxalyloxamin… ester* (Salomon) noch der von Weddige beschriebene *P-Cyankohlensäureester*. (J… Chem. [2.] **48**. 78—80. 16/6. [April] Leipzig. Chem. Lab. v. E. v. Meyer.) Wach…

A. Trillat, *Über die Fixierung der Gruppe —CH_2 auf gewisse Amide…* Bei der Einw. von Formaldehyd auf nicht angesäuerte, wss. Lgg. von primären … sekundären Fetten und aromatischen Amiden entstehen Verbb. der Formel RN: … und $\frac{R'N}{R'N}>CH_2$. Die Körper bilden entweder ein amorphes Pulver oder mehr … minder deutliche Krystalle von meist unscharfem F. Bei Erwärmung mit … Säure entwickeln die meisten Verbb. Formaldehyd. Aufser den schon bek… Anhydroderivaten des *Anilins* und des *Phenylhydrazins* wurden noch Deriva… *Methylamins*, $NCH_3:CH_2$, des *Benzidins*, $CH_2:NC_6H_4.C_6H_4N:CH_2$, des … *methylanilins*, $(C_6H_5NCH_3)_2:CH_2$, des *Naphtylamins*, $C_{10}H_7N:CH_2$, des *P… naphtylamins*, $(C_{10}H_7C_6H_5N)_2:CH_2$, und anderer dargestellt. Der Vf. will die … wandlungen, die Farbstoffe mit freien, an Stickstoff gebundenen Wasserstoffa… hierbei erleiden, näher untersuchen. Es war anzunehmen, dafs das Prod. der … von Formaldehyd auf Rosanilin die Formel $COH:(C_6H_4N:CH_2)_3$, haben würde. … der Einw. von Formaldehyd auf Leukanilin in einer nicht angesäuerten Lsg. … und A. entsteht ein weifser, amorpher, an der Luft sich allmählich bläuender … vom F. 198°, der die Zus. $C_{19}H_{15}N_3(CH_2)_2$ zu haben schien. In saurer Lsg. … ein Produkt derselben Zus., welches aber in verd. Säuren unl. ist, während … neutraler Lsg. erhaltene sich in verd. Säuren leicht löst. Die Fixierung der … Gruppe auf komplexe Moleküle ist also nicht vollständig, und man erhält wahr… lich ein Gemisch von mehr oder weniger methylenierten Produkten, wie … bei Äthylierungen und Benzilierungen stattfindet. Bei der Einw. von Formal… auf Monoäthylanilin entsteht ein krystallisierter Körper der Zus. $C_6H_5N<\begin{matrix}C_2H_5\\CH_2\\C_2H_5\end{matrix}$ … es ist deshalb anzunehmen, dafs bei der Einw. von Formaldehyd auf einen amid… Körper mit nur einem freien Wasserstoffatom zwei Moleküle des Amidoderivats … Rk. treten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 562—65.) Bodländer.

Ugo Alvisi, *Einwirkung von Phenylhydrazin auf Äthylenchlorhydrin*. Die … erfolgt nach der Gleichung:

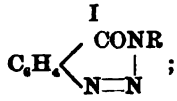
$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2OH\end{matrix} + 3C_6H_5N_2H_3 = C_6H_5N_2H_3.HCl + 2H_2O + \begin{matrix}CH=N—NHC_6H_5\\CH=N—NHC_6H_5\end{matrix}$$

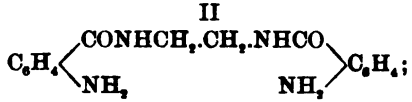
Das Prod. ist identisch mit dem Osazon, das Fischer (B. **17**. 575) durch … von Phenylhydrazin auf Glyoxal erhalten hat. (Gaz. chim. ital. **23**. I. 5… 30/6. Rom.) Sac…

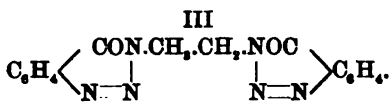
C. D. Harries, *Einwirkung von Äthylenbromid auf Phenylhydrazin*. Bei … reichender Verdünnung mit A. entsteht nach 10 Stunden auf dem Wasserbade …

Gemenge von Körpern, in welchen sich *Diäthylentriphenylhydraxin* und ein isomerer Körper vom F. 167—168° bisher nachweisen liefsen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1865—67. 24/7. 11/7. Berlin. I. Lab.) FROMM.

H. Finger, *Über Derivate des o-Amidobenzamids.* In Fortsetzung der vom Vf. (**88**. 1031) begonnenen Unters. über Abkömmlinge des o-Amidobenzamids, insbesondere der Azimide vom Typus (I.), werden kurz beschrieben:

I  ;

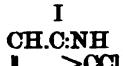
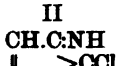
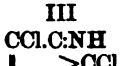
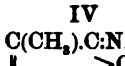
II  ;

III  .

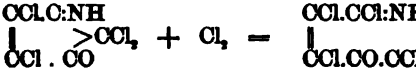
1. *o-Amidobenzäthylenamid* (II.) (F. 245°, schwach rosa, glänzende Blättchen aus A.-Amylalkohol), aus Isatosäure und wss. Äthylendiaminlsg., giebt in salz- oder salpetersaurer Lsg. mit KNO_2 das *Äthylenbenzazimid* (III.) (F. 216°, weifsgelbe, glänzende Nädelchen aus A.; unl. in Alkalien). Letzteres liefert beim Erhitzen (160°, Rohr) mit konz. Salzsäure Chlorbenzoësäure (F. 138°).

2. *o-Amidobenzhydrazid*, $C_6H_4(NH_2)^1(CONHNH_2)^2$ (F. 121°, monokline Prismen aus A.; glänzende Nädelchen aus Chlf., beim Liegen matt werdend), erhalten durch Eintragen von Anthranilcarbonsäure in eine h. Lsg. von Hydrazinsulfat und Kalilauge unter starkem Schäumen, reduziert $AgNO_3$ u. FEHLING'sche Lsg., wird durch KNO_2 in einen trocken beim Erhitzen schwach verpuffenden Körper übergeführt. Benzaldehyd bildet ein Kondensationsprodukt (F. 158—159°, gelb). Cyansaures Kali giebt mit salzsaurer Hydrazidlösg. ein Harnstoffderivat. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 92—93. 16/6. Juni. Gieſsen. Chem. Univ.-Lab. von Prof. NAUMANN.) WACHTER.

Th. Zincke u. O. Fuchs, *Über Imidoderivate gechlorter Diketo-R-pentene.* Die aus den Ketochloriden des Resorcins u. Orcins erhaltenen gechlorten δ-Ketonsäuren reagieren mit NH_3 unter Entbindung von 1 Mol. CO_2 u. 3 Mol. HCl, während NH eintritt (**93**. I. 775). Nicht bei allender besprochenen δ-Ketonsäuren erfolgt die Rk., sie erfolgt bei $CCl_3H.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$ u. $CCl_3.CO.CCl:CH.CCl_2.COOH$ aus Pentachlorresorcin, bei $CCl_3.CO.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ aus Hexachlorresorcin und $CCl_3.CO.CCl:C(CH_3).CCl_2.COOH$ aus Pentachlororcin. Es entstehen Imidoverbb. von Diketo-R-pentenen:

I  II  III  IV 

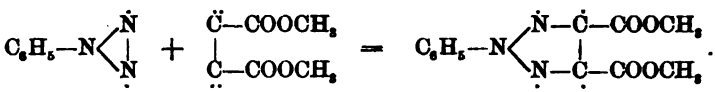
Die Rk. verläuft ähnlich wie bei Einw. von Na_2CO_3. Säure I entsteht z. B. aus der intermediären Verb. $CCl_3H.CO.CCl:CH.C(NH).COOH$. Säure III entsteht auch durch Wasserentziehung aus dem Amid $C_5H_3Cl_4ON$, das aus dem Diketon durch NH_3 entsteht. Aus den Imidoketonen spaltet HCl Ammon ab, es entstehen Ketosäuren, $Cl_3H.CO.CCl.CR.COOH$, die durch Chlor in $CCl_3.CO.CCl.CR.COOH$ übergehen (R = H, Cl, CH_3). Chlor bildet Imidchloride:

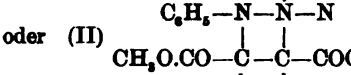


die in Säureamide u. schliefslich in Säuren $CCl_3.CO.CCl:CR.COOH$ übergehen. Das Imidchlorid aus dem Imidoketon I geht auch in das Amidin mit der Gruppe $C(NH)NH_2$ über. Besonderes Interesse verspricht die Reduktion der Imidoverbb., weil Amido-R-pentene entstehen müssen.

Dichlorimido-R-penten, I, $C_5Cl_2H_3NO$, Nadeln aus h. A., F. 174°, Imidchlorid, $C_5Cl_4NH_3O$, Prismen aus Bzl.-Bzn, Amid, $C_5Cl_3O_2NH_4$, Prismen, aus Ä.-Bzn., F. 167—168°, Amidin, $C_5Cl_2N_2H_5O$, Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 143—144°. III. *Trichlorimidoketo-R-penten*, $C_5Cl_3NOH_2$, Nadeln aus heifsem A., F. 207°, Imidchlorid, $C_5Cl_5H_2NO$, Tafeln aus Bzl.-Bzn., F. 141—142°, Amid, $C_5Cl_4NOH_4$, Prismen aus Bzl.-Bzn., F. 107—108°. III. *Tetrachlorimidoketo-R-penten*, C_5Cl_4HNO, Nadeln aus h. A., F. 203°; Imidchlorid, C_5Cl_6HNO, Prismen aus heifsem Bzn., F. 111°, Amid, $C_5Cl_5H_2NO$, Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 145—146°. IV. *Trichlorimidoketo-methyl-R-penten*, (s. **93**. I. 775), Imidchlorid, $C_6Cl_5H_4NO$, Prismen aus Bzn., F. 110°; Amid, $C_6Cl_4H_5NO_2$, Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 117—118°. *Dichloracetyl-β-chlorakrylsäure*, $CCl_2H.CO.CCl:CH.COOH$, Prismen oder Tafeln aus Bzl.-Bzn., F. 106—107°; *Dichloracetyldichlorakrylsäure*, $CCl_2H.CO.Cl:CCl.COOH$, Prismen aus Bzl.-Bzn., F. 71°; *Dichloracetylchlormethakrylsäure*, $CCl_2H.CO.CCl.C(CH_3).COOH$, Nadeln und Prismen aus Bzl.-Bzn., F. 105—106°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1666—81. 10/7. [26/7.] Marburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Arthur Michael, *Über die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylendicarbonsäuremethylester*. (Vorläufige Mitteilung.) Wird die äth. Lsg. äquivalenter Mengen von Diazobenzolimid u. Acetylendicarbonsäuremethylester längere Zeit dem Sonnenlicht oder besser ca. 8 Stunden einer Temperatur von 100° (Rohr) ausgesetzt, so resultiert der Ester $C_{12}H_{11}N_3O_4$ (F. 126—127°, weifse Nadeln, wl. in Ä.), welcher die entsprechende Säure (Z. 149—150° unter Gasentw., prismatische Nadeln aus W.) liefert. Die Addition findet wahrscheinlich analog der Rk. von Diazoessig- und Acetylendicarbonsäuremethylestern statt, und könnten sich zwei metamere Triazolderivate bilden:





Da die resultierende Säure mit der Phenylosotriazoldicarbonsäure (v. PECHMANN) nicht identisch ist, so ist die Addition wohl nach dem Vorgang (II.) geschehen, und sind die Körper Derivate des einzigen Triazols, von denen man bisher keinen Repräsentanten gefunden hat.

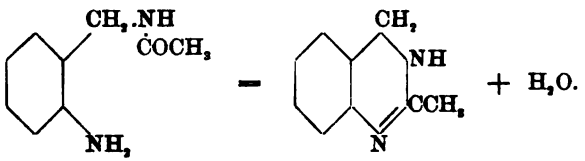
Das Diazobenzolimid verbindet sich auch mit anderen Säureestern der Acetylenreihe und mit solchen der Äthylenreihe, wobei je nach den Bedingungen stickstoffhaltige oder stickstofffreie Körper entstehen. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 94—95. 16/6. [Juni.] Torwood Bonchurch.) WACHTER.

R. Meldola, E. M. Hawkins und **F. B. Burls**, *Azoverbindungen der Orthoreihen*. (J. Chem. Soc. London **63**. 923—38. — C. **93**. II. 264.) ARENDT.

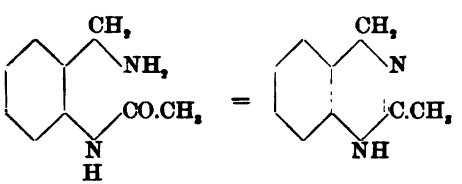
Ernst Täuber, *Über Nitrooxy- und Nitroamidoazoverbindungen. Azofarbstoffe des o-Nitrophenols*, welche im hydroxylfreien Kern sulfuriert sind, werden leicht durch Nitrierung der *Oxyazosulfosäuren* dargest. Die sulfurierten Azofarbstoffe des o-Nitrophenols werden ziemlich leicht in die entsprechenden *Nitroamidoazosulfo-säuren* übergeführt. m-Nitro-p-oxyazobenzol-p-sulfosäure (s. GRIESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 2195),

gelbe Nädelchen, ll. in W. und A., bildet schwefelgelbes, normales und rotorangefarbiges, basisches Bariumsalz. m-Nitro-p-oxyazobenzol-m-sulfosäure, goldgelbe Prismen, F. 235° u. Zers., durch Reduktion entstehen daraus *Metanilsäure* und m-Diazobenzolsulfosäure. m-Nitro-p-Amidoazobenzol-p-sulfosäure, dunkelblaues Krystallpulver, u. Mk. granatrot im durchfallenden Lichte. m-Nitro-p-Amidoazobenzol-p-sulfosäure, dunkelviolettes Krystallpulver. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1872—76. 24/7. [13/7.] Berlin. Techn. Hochsch.) FROMM.

Aug. Bischler, *Zur Kenntnis der Phenmiazinderivate* (IV. Mitt.). Von GABRIEL und JANSEN wurden (**90**. II. 788 und **92**. I. 86) aus acidylierten o-Amidobenzylaminen durch Wasserabspaltung Phenyldihydromiazinderivate dargestellt.



W. OSER stellt auf Veranlassung des Vfs. die *Acidyl-o-amidobenzylamine* aus den Oximen der o-Amidocarbonylverbb. dar u. spaltet aus diesen H_2O ab. Acetyl-o-amidobenzaldoxim, F. 194°, aus *Acetyl-o-amidobenzaldehyd* u. Hydroxylamin giebt bei der Reduktion mit Natriumamalgam ein grünlich fluoreszierendes Öl, das *Acetyl-o-amidobenzylamin*, dessen Benzoat bei 170° schm. Mit Chlorzink erhitzt, spaltet dieses Amin H_2O ab und verwandelt sich in ein *Phenylmethyldihydromiazin*, dickes, alkal. Öl, K. 260—270°, ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., l. in W., dessen Chlorhydrat aus A. dicke Prismen, ll. in W., bildet, dessen Pikrat bei 166—167° schmilzt. Da dieses *Phenylmethyldihydromiazin* nicht mit dem von GABRIEL und JANSEN dargestellten identisch ist, so scheint es nach folgender Gleichung entstanden:



Das *Acetyl-o-amidoacetophenonoxim* (AUWERS u. v. MEYENBURG, **91**. II. 429) wird von Natriumamalgam zu *Acetyl-o-amido-α-phenyläthylamin* reduziert. Dieses letztere wird mit P_2O_5 zu *Phendimethyldihydromiazin*, K_{122}. 280°, kondensiert, dessen Pikrat schm. bei 173°, dessen Chloroplatinat, F. 205—206°, ist ll. in A., wl. in W., unl. in Ä. Bei der Reduktion des *o-Amidoacetophenonoxims* wurde *o-Amido-α-phenyläthylamin* als alkal. Öl, ll. in W., A. u. Ä., gewonnen, sein primäres Hydrochlorat sind farblose Prismen, F. 187°, sein sekundäres Hydrochlorat ist ein weifses Pulver, ll. in A. und W., sein Pikrat schm. bei 160—170°, seine Diacetylverb. bei 131°, seine Dibenzoylverb. bei 156—157°; diese letztere Verb. entsteht sowohl aus der freien Base und Benzoylchlorid, als auch aus der monoacetylierten Base und Benzoësäureanhydrid. Bei der Darstellung des Acetyl-o-amidoacetophenonoxims isolieren Vff. aus den Mutterlaugen das von AUWERS und v. MEYENBURG (a. a. O.) dargestellte *Acetylmethylisindazol*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1891—1903. 24/7. 6/7. Zürich. Lab. Prof. MERZ.) FROMM.

M. Dennstedt, *Herrn Stöhr zur Erwiderung*. Die Bemerkungen STÖHR's S. 76) hinsichtlich der Notiz des Vfs. über ÉTARD's Glykolin und Dimethyldiazin machen den Eindruck, als wäre Vf. in einer vollkommen zu Ende geführten Unters. zu falschen Resultaten gelangt, während Vf. vielmehr die begonnene Arbeit im Inter-

esse STÖHR's unterbrochen hatte. Vf. wollte nur auf die wahrscheinliche Identität des Dimethyldiazins STÖHR's oder Pyrazins mit ÉTARD's Glykolin und ferner darauf hinweisen, daſs salpetrige Säure nicht ohne Einw. auf die Base ist. Hieraus zog W. den Schluſs, daſs die ÉTARD'sche Formel nocht nicht vollkommen ausgeschlossen sei. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 95—96. 16/6. [Mai] Berlin.) WACHTER.

A. Hantzsch und **A. Miolati**, *Zur Bildung innerer Anhydride aus Ketonsäuren.* Im allgemeinen wird die Bildung durch Alkoholradikale beschleunigt, indem diese das Oximhydroxyl von sich ab und zum Carboxyl hindrängen. Das Verhältnis dreht sich aber um, wenn das Alkyl an das dem Carbonyl benachbarte C-Atom gebunden ist, wie bei den disubstituierten Acet- und Benzoylessigestern, sowie beim Äthylbenzoylessigester, $C_6H_5.C(NOH).CHC_2H_5.COOC_2H_5$, wo stets nur die nicht anhydrisierten Oximidosäuren entstehen. Solche Abhängigkeit des Einflusses von der Stellung zeigt sich auch für andere Gruppen, z. B. Carboxyl. Denn das Oxim der Acetmalonäthersäure, $CH_3.C(NOH).CH(COOC_2H_5).COOH$, Nädelchen aus verd. A., F. 148°, läſst sich weder anhydrisieren, noch verseifen. An der benachbarten Stellung des Methyls mag es auch liegen, daſs Dimethylsynglyoxim kein Anhydrid liefert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1689—91. 10/8. [29/6.] Würzburg u. Rom.) WAGNER.

Michele Denozza, *Isoeugenolglykolsäure und Eugenoloximmtsäure.* Die *Isoeugenolglykolsäure* wurde aus der Eugenolglykolsäure durch Einw. von alkoh. Kali dargestellt. Sie bildet sternförmige Krystallaggregate, die sich leichter löeen als die Krystalle der isomeren Eugenolglykolsäure u. bei 116° schm. Zur Bestätigung, daſs die erhaltene Säure wirklich die Isoeugenolglykolsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH{:}CH.CH_3\\OCH_3\\OCH_2.COOH\end{cases}$, sei, wurde suchte Vf., dieselbe auch nach einer anderen Methode, nämlich durch Einw. von Monochloressigsäure und Natron auf Isoeugenol darzustellen, wobei dieselbe Säure erhalten wurde. Das *Ba-Salz der Isoeugenolglykolsäure* hat die Zus. $C_{24}H_{26}O_8Ba.2H_2O$. Der *Methyläther*, $C_{12}H_{16}O_4$, bildet weiſse Krystalle, die bei 90° schm. Der Methyläther der Eugenolglykolsäure wurde nach derselben Darstellungsweise sirupförmig erhalten.

Das *Amid der Isoeugenolglykolsäure*, $C_{12}H_{15}O_3N$, schm. bei 213°. — Die *Nitroisoeugenolglykolsäure*, $C_{12}H_{13}O_6N$, ist eine krystallinische, stark rotgelb gefärbte Substanz. *Diisoeugenol.* Bei der Darstellung des Isoeugenols nach der Methode von TIEMANN wurde zufällig einmal das Reaktionsprod. vor der Destillation mit Wasserdampf angesäuert. Dabei bildete sich eine braune M., aus der durch Umkrystallisieren *Diisoeugenol* erhalten wurde, das TIEMANN zuerst durch Einw. von Acetylchlorid auf Isoeugenol erhalten hat, und das in diesem Falle durch Einwirkung der Säure auf das Isoeugenol entstanden sein muſs. Die Ausbeute ist allerdings nicht bedeutend.

Die Eugenoloximmtsäure wurde durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Eugenolglykolat und Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Dieselbe ist schwierig zu reinigen und bildet groſse trikline Prismen, die bei 1[illegible] schm. Die Analysen gaben die der nebenstehenden Formel entsprechende Werte. Von den Salzen wurden dargestellt das *Na-Salz*, $C_{19}H_{17}O_4Na$, das in W. wl. ist und ohne W. krystallisiert. — Das *Ba-Salz* $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ba + {}^1/_2H_2O$, aus wss. A. krystallisiert. — Das *Ag-Salz* $C_{19}H_{17}O_4Ag$, unl. (Gaz. chim. ital. **23**. I. 553—59. 30/6.) SACHSE.

$$C_6H_3\begin{cases}C_6H_5\\OCH_3\\OC.COOH\\\quad\|\\\quad CH.C_6H_5\end{cases}$$

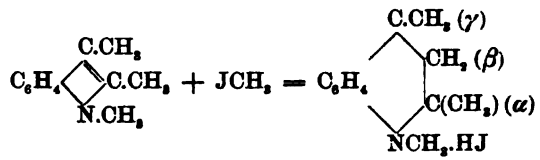
Ad. Claus, *Doch noch einmal Hantzsch.* Vf. wendet sich gegen die unter dem Titel: *„Notiz über die Chlorhydrate stereoisomerer Aldoxime“* erschienene (**23**. I. [illegible]

Publikation HANTZSCH's, welche in ihrem Hauptteil eine Antwort auf die polemischen Ausführungen des Vfs. ist. Hierbei weist Vf. zunächst den gegen letztere gerichteten Angriff u. ferner den Vorwurf zurück, dafs das Journal für praktische Chemie gegen HANTZSCH „persönliche Verunglimpfungen" veröffentlicht habe. Alle gegen HANTZSCH und seine Theorie vom Vf. gerichteten Ausführungen seien sachlich sowohl durch gewissenhaft und präzis angeführte Citate, wie durch ausführliche Darlegung des Thatbestandes begründet. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 80—87. 16/6. [Mai] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Frank H. Thorp, *Nachtrag zu der Abhandlung: „Über das Verhalten der o-Benzoylbenzoësäure gegen Hydroxylamin.* Es entsteht nicht ein Umlagerungsprod. (S. 204), die Verb. ist das Oximanhydrid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1795—96. 24/7. [7/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eugen Fischer, *Indigosalz, ein neues Handelsprodukt zur Erzeugung von Indigo auf Baumwolle.* Die Synthese des Indigos durch Einw. von Alkalien auf o-Nitrophenylmilchsäureketon konnte technisch bisher nicht verwendet werden, weil das o-Nitrobenzaldehyd, welches sich mit Aceton zu dem Keton kondensiert, zu schwierig darzustellen war. Nachdem der Vf. (**89**. II. 1008) die technische Überführung des o-Nitrobenzylchlorids in o-Nitrobenzaldehyd gezeigt hatte, gelang es der Firma KALLE & CIE in Biebrich a. Rh., das *Nitrophenylmilchsäureketon* in eine in W. ll. *Natriumbisulfitverbindung* überzuführen. Letztere kommt unter dem Namen *Indigosalz* in den Handel und wird zum Drucken von Baumwollstoffen benutzt, indem man dieselben mit der wss. Lsg. klotzt u. trocknet u. dann mit einer alkal. Verdickung, z. B. aus gleichen Gewichtsteilen British-Gum-Verdickung u. Natronlauge von 40 Bé., bedruckt. Man verhängt, resp. trocknet einige Zeit, wäscht, säuert, wäscht wieder und trocknet. Man kann auch umgekehrt das Indigosalz in neutraler Verdickung aufdrucken und mit Natronlauge entwickeln. Die Färbungen sind reiner und lebhafter als mit natürlichem Indigo, und die fertige Ware ist seifen- und reibechter. Man kann auch das Keton vor der Überführung in Indigo von der Faser durch Zinnsalz wegätzen, und hierbei wird die Faser weniger angegriffen, als bei der Entfernung des Indigos durch Oxydation. (Chem.-Ztg. **17**. 1069—70. 26/7.) BODL.

Adolfo Ferratini, *Über die Verwandlung der Indole in Chinoline.* Aus dem Indol und den methylierten Indolen entsteht durch Methylierung nach E. FISCHER u. STECHE (LIEBIG's Ann. **242**. 353), E. FISCHER u. J. MEYER (**90**. II. 696) u. nach FERRATINI und ZATTI (**90**. II. 390) stets das gleiche *Trimethyldihydrochinolin*, dessen Konstitution durch vorliegende Arbeit ergründet wird. Durch Addition von H_2 entsteht aus diesem Körper eine *Tetrahydrobase*, deren Jodmethylat weder mit dem des α-γ-Dimethyltetrahydrochinolins, noch mit dem des β-γ-Dimethyltetrahydrochinolins identisch ist. Vf. stellte das *α-β-Tetrahydrodimethylchinolin*, K. 254—255°, aus *Tiglinaldehyd*, dessen Jodmethylat, F. 146—147°, und dessen *Nitronitrosoverbindung*, F. 111°, dar und stellte fest, dafs der fragliche Körper auch mit dieser Verb. nicht identisch ist. Die Konstitutionsbestimmung gelingt Vf. auf dem folgenden Wege. Das aus den Indolen stammende Tetrahydrochinolin wird mit HJ und Phosphor bei 230° in das *sekundäre Chinolinderivat*, $C_6H_4.C_3(CH_3)_2H_4NH$, verwandelt, dessen Nitronitrosamin bei 154—155° schmilzt. Die freie Base siedet bei 234—235°, ihr salzsaures Salz schmilzt bei 198—199°. Die Dest. dieses Salzes giebt aufser *α-β-Dimethylindol* das *α-γ-Dimethylchinolin*, dessen Identität mit dem bekannten aus Acetylaceton und Anilin hergestellten Körper vom Vf. hinreichend festgestellt wird. Bei der Einw. von Jodmethyl auf Indole wird demnach, nach vollständiger Methylierung des Indols, das fünfte Kohlenstoffatom in β-Stellung (Meta-Stellung) zum Stickstoff eingefügt.



Das aus den Indolen entstehende *Tetrahydro-αγ-dimethylchinolin* und de… Derivat ist indessen mit den betreffenden Derivaten des *α-γ-Dimethylchinolins* nic… identisch, wofür die Ursache in einer geometrischen Isomerie gesucht werden k… da das *α-γ-Dimethyltetrahydrochinolin* zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enth… (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1811—15. 24/7. [10/7.] Bologna. Chem. Univ.-Lab.) Fr…

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (24. Abh… lung.) I. *Oxydationsversuche innerhalb der Terpenreihe.* Schon früher (**88**. 10… wies Vf. darauf hin, welche Bedeutung es hat, Terpene in alkalischer Lsg. … oxydieren. Ob in einem alkal. Oxydationsprodukt Ketonsäuren vorhanden … prüfte Vf. qualitativ bisher durch Zusatz von Jod oder Brom zu der k., alkal., … leicht flüchtigen Verbb. befreiten Fl. Die Annahme, daſs bei sofortiger Ausscheid… von Jodoform, bezw. Bromoform hierbei die Anwesenheit einer Ketonsäure zu v… muten sei, erwies sich nach den weiteren Unterss. des Vfs. jedoch als nicht zutref… Fügt man zu dem ersten Oxydationsprodukt des Carvols (mittels k. $KMnO_4$-L… etwas Natronlauge und Jod, so scheidet sich sofort Jodoform aus, nimmt man … gegen statt des Jods Brom, so entsteht ein dicker, weiſser Nd. von Tetrabromkoh… stoff CBr_4 (F. 92—93°, K. 191°), und läſst sich letzterer Körper sehr einfach … diesem Wege gewinnen. Die gleiche Rk. wie Carvol zeigen Dihydrocarveol, Terpin… Limonen etc.

Die leichte Bildung (fast momentan und auch im Dunkeln) von Tetrabr… kohlenstoff ist jedenfalls in der Konstitution der angewandten Körper begrün… hängt jedoch in manchen Fällen ganz von den Versuchsbedingungen ab.

Versetzt man eine konz. Lsg. der Dehydracetsäure, der Thujaketonsäure o… der Mesitonsäure in Natronlauge mit Brom oder unterbromigsaurem Salz, so … sofort Bromoform aus, giebt man dagegen das Brom (nie dem Alkali gegenüber v… waltend) zu recht verd., alkal. Lsgg. der Säuren, so entsteht ein dicker, käsiger … von Tetrabromkohlenstoff. Es können unter richtigen Bedingungen alle Ketonsäu… Bromkohlenstoff abspalten, und gilt dieses auch für andere einfache Verbb., welc… die Ketongruppe enthalten, z. B. für Mesityloxyd u. Aceton, wenn man nur äuſse… verd. Lsgg. von letzteren anwendet.

Bei den eine Acetylgruppe enthaltenden Verbb. erfolgt demnach CBr_4-A… scheidung, wenn man die Zers. verlangsamt, so daſs Brom auf nascentes Bromofo… einwirken kann. Verbb., welche selbst in konz. Lsg. mit Alkali und Brom C… abscheiden, enthalten keine fertig gebildete Acetylgruppe, sondern diese entsteht … während der Rk., oder es ist eine für die direkte Bildung von CBr_4 günstige At… konfiguration (etwa ein nur an C gebundenes C-Atom) vorhanden.

Die *Oxydation des Terpineols* verläuft beim Schütteln mit Kaliumpermanganat… ungemein schnell unter spontaner Erwärmung, indem das Terpineol, $C_{10}H_{18}O$, … Hydroxyle aufnimmt u. in $C_{10}H_{20}O_3$, resp. $C_{10}H_{17}(OH)_3$, hydroxyliertes Terpin. üb… geht. Ist Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, ein Methylisopropyldioxyhexahydrobenzol, so … der Körper $C_{10}H_{20}O_3$ (F. 121—122°, K. oberhalb 300°, durchsichtige Krystalle … A.-Ä., sll. in W., fast unl. in Ä.), ein *Methylisopropyltrioxyhexahydrobenzol* … Letztere Verb. wird durch weitere Oxydation (mittels CrO_3 und verd. H_2SO_4) in … Körper $C_{10}H_{16}O_3$ (F. 62—63°, monokline, spieſsige, groſse Krystalle aus h. W.. …

in Chlf., swl. in Ä.) verwandelt, welcher entweder ein Oxydiketon ist oder neben einer Carbonylgruppe zwei Sauerstoffatome in Superoxydstellung enthält.

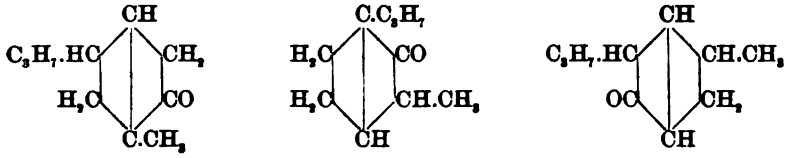
Oxydation des Hydrocarveols und Carvols: Dihydrocarveol giebt bei der Oxydation ähnlich wie das isomere Terpineol farbl., in W. l., indifferente Produkte, welche noch nicht näher untersucht sind.

Carvol lieferte bis jetzt an Oxydationsprodukten einen neutralen Körper $C_{10}H_{12}O_5$ (F. 129°, ll. in W., im Vakuum unzersetzt destillierend), und ferner zwei Säuren von den FF. gegen 100 und 185° von verschiedener Löslichkeit der Alkalisalze.

II. *Über die Beziehungen des Fenchons zum Campher.* Vf. suchte nach Anhaltspunkten, daſs im Fenchon und Campher bei sonst ähnlichem Bau des Moleküls die Stellung der Kohlenwasserstoffradikale eine verschiedene sei, und fand, daſs Fenchon und Campher sich bei einer wichtigen Rk. wie Meta- und Paraverb. zu einander verhalten. Wie man nämlich beim gelinden Erwärmen von Campher mit Phosphorsäureanhydrid gewöhnliches Cymol (p-Methylisopropylbenzol), erhält, so entsteht beim Erwärmen von Fenchon mit P_2O_5 *Metacymol*, $C_{10}H_{14}$ (K. 175—176°, D^{20}. 0,862, n_D = 1,492 22). Dieses ist in seinen physikalischen Eigenschaften von dem bekannten Paracymol nicht zu unterscheiden, liefert aber bei der Oxydation mit $KMnO_4$ neben wahrscheinlich Isophtalsäure eine *Oxypropylbenzoësäure*, $C_{10}H_{12}O_3$ (F. 123—124°, Blättchen aus W., nicht flüchtig mit Wasserdämpfen), welche mit jener aus dem gewöhnlichen Cymol erhaltenen isomer ist. Auſserdem entstand noch eine Säure $C_{10}H_{10}O_2$ (F. 99°, Prismen aus Ä., mit Wasserdämpfen flüchtig), von ungesättigtem Charakter, wohl durch Wasserabspaltung aus der neuen Oxysäure hervorgegangen. Bei der Oxydation des Fenchocymols mit verd. Salpetersäure resultiert m-Toluylsäure, $C_8H_8O_2$ (F. 110—111°, Prismen), so daſs der KW-stoff aus Fenchon sicher m-Isocymol ist.

Es stehen demnach die in der Natur vorkommenden Terpene und Terpenderivate durchaus nicht alle in näherer Beziehung zum p-Cymol, sondern gewisse auch zum m-Cymol.

Es werden nun im Fenchon eine Methyl- und eine Isopropylgruppe in Metastellung sich vorfinden; eine Konstitutionsformel, welche der BREDT'schen Campherformel ähnelt, scheint für das Fenchon vor der Hand nicht angenommen werden zu können, da keine dieser Formeln, z. B.:

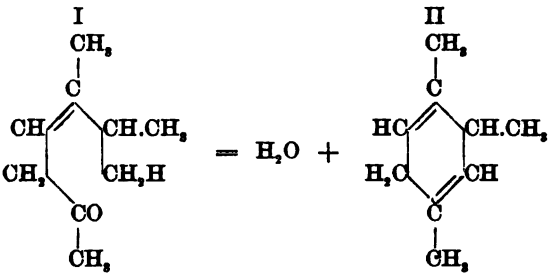


u. a. in einfacher Weise eine Erklärung für die Oxydation des Fenchons zu Dimethylmalonsäure giebt.

III. *Über neue Derivate des Thujons*: Wie schon mitgeteilt (**92**. II. 827), entstehen bei der Oxydation des Thujons mit $KMnO_4$ die α- und β-Thujaketonsäure, zwei isomere Säuren von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$, von welchen die β-Säure als schwerer lösl. leicht aus W. rein zu erhalten ist. Die α-Säure (glasglänzende, rhombische Prismen aus Ä.) läſst sich mittels Ä., in welchem dieselbe weniger l. ist als die β-Säure, von der letzteren trennen.

Bei der trockenen Destillation liefern beide isomeren Thujaketonsäuren unter CO_2-Entwicklung ein und dasselbe *Thujaketon* (I) (Methylheptylenketon?), $C_9H_{16}O$, wobei die α-Säure jedenfalls zum Teil in die β-Säure übergeht, da unter den Destillationsprodd. der α-Säure die isomere β-Säure gefunden wurde. Erwärmen

mit Chlorzink bewirkt Abspaltung von W. aus Thujaketon, $C_9H_{16}O$, wobei *Hydropseudocumol* (II), C_9H_{14} (leicht verharzender KW-stoff) resultiert:



(die Stelle der Äthylenbindung hypothetisch angenommen).

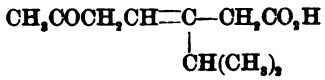
Durch Behandeln des Thujaketons $C_9H_{16}O$ in alkohol. Lsg. mit Natrium findet Reduktion zu einem ungesättigten *Alkohol*, $C_9H_{17}OH$ (K. 185—187°; D^{21}. 0,848; n_D = 1,4458, Geruch ähnlich dem Linalool) statt, welcher *Methylheptylencarbinol*, $(CH_3)_2CH—C(CH_3)=CH—CH_2—CH(OH)—CH_3$, wäre.

Letzterer ungesättigter Alkohol wird beim Erwärmen mit Chlorzink, glatter beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1 S. : 3 W.) in ein isomeres, gesättigtes *Oxyd*, $C_9H_{16}O$ (K. 149—151°; D^{20}. 0,847; n_D = 1,42693, Geruch pfefferminzartig) umgewandelt. Hierbei kann die Rk. so verlaufen, daſs der ungesättigte Alkohol unter dem Einfluſs von Säuren zunächst unter Bildung eines Glykols, z. B. $(CH_3)_2CH.C(CH_3)(OH).CH_2.CH_2.CH(OH)CH_3$, W. addiert, und dieses dann unter Wasserabspaltung in *Dimethylisopropylbutylenoxyd*, $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\right)C(CH_3)—CH_2.CH_2.CH(CH_3)$ (O-Brücke), übergeht.

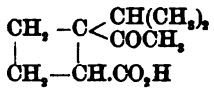
Dem Thujaketon $C_9H_{16}O$ verhält sich das aus Cineolsäure gewonnene niedere homologe Keton $C_8H_{14}O$ (K. 173—174°) analog, welches in alkoh. Lsg. mit Natrium zu dem ungesättigten *Alkohol*, $C_8H_{15}OH$ (K. 174—176°; D. 0,85; n_D = 1,44889, Geruch an Linalool erinnernd) reduziert wird, der seinerseits beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in das *Oxyd* $C_8H_{14}O$ (K. 127—129°; D. 0,85; n_D = 1,4249, Geruch pfefferminzähnlich) umgewandelt wird.

Unter der Annahme obiger Thujaketonformel (I) würde sich für die Thujaketonsäure als am wahrscheinlichsten die Formel III ergeben, jedoch ist die ungesättigte Natur der Thujaketonsäuren noch nicht direkt bewiesen. Da auch die von SEMMLER (**93**. I. 97) durch Oxydation des Tanacetons erhaltenen u. mit den Thujaketonsäuren identischen Säuren nicht nach der von SEMMLER gegebenen Formel IV zusammengesetzt sein können, so ist die Frage nach der Konstitution der Thujaketonsäure noch offen. Formel IV erscheint nach Vf. unannehmbar, weil sich von einer Säure dieser Konstitution nicht gut voraussetzen läſst, daſs sie bei der Dest. unter CO_2-Abspaltung ein ungesättigtes Keton giebt, welches zur Hydropseudocumolbildung neigt.

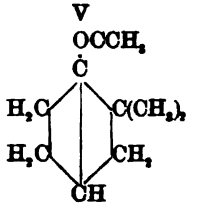
III



IV



V



Die Frage nach der Konstitution des Thujons, welches nach SEMMLER mit dem Tanaceton identisch ist, ist ebenfalls noch offen. Thujonaminchlorhydrat geht unter NH_4Cl-Abspaltung leicht in Thujen $C_{10}H_{16}$ über, welch' glatte Aufspaltungen unter NH_3-Verlust nur ungesättigte Basen zeigen. Andererseits zeigt Thujon (Tanaceton) nach SEMMLER ein Brechungsvermögen, welches für eine gesättigte Verb. spricht. Die SEMMLER'sche Thujonformel V scheint mit dem Übergang des Tanacetonoxims in Carvacrylamin unvereinbar zu sein.

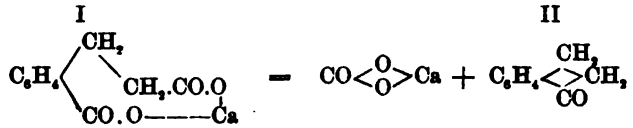
Beim tropfenweisen Zusatz von Brom zu mit Lg. verd. Thujon entsteht ein sehr unbeständiges Additionsprod. (unter HBr-Entwicklung leicht zersetzlich).

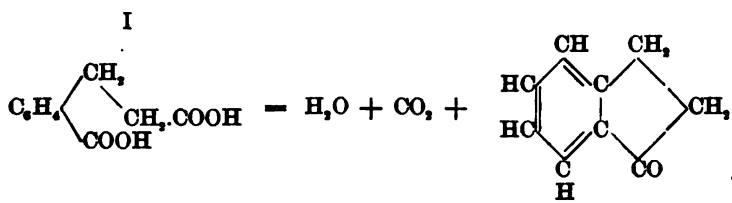
Eine Lsg. von 1 Vol. Thujon (Tanaceton) in 10 Vol. Lg. mit 1 Vol. Brom auf einmal versetzt, giebt unter stürmischer HBr-Entwicklung Thujontribromid $C_{10}H_{18}OBr_3$ (F. 121—122° unter Aufschäumen und Schwärzung, monokline Prismen aus Essigäther, swl. in k. A).

Thujon wird durch Halogene bei Ggw. von Alkali zu einer mit der Camphers. isomeren, gesättigten, scheinbar zweibasischen Säure, $C_{10}H_{16}O_4$ (F. 146—147°, atlasglänzende Blätter aus sd. W.; grofse Krystalle aus Alkoholwasser, nach TUTTLE rhombisch), oxydiert. *Hochsiedende Bestandteile des Thujaöls:* Im Thujaöl finden sich neben Pinen, Linksfenchon und Thujon auch über 200° sd. Anteile (**92**. II. 827), u. zwar in den um 220° sd. Fraktionen eine Substanz, welche ein *Oxim* (F. 93—94°, Krystalle aus A., Ä., optisch inaktiv) giebt, aus diesem als carvolartig riechendes Öl (K. 220—230°) abgeschieden wird und vielleicht ein *inaktives Carvol* ist. (LIEBIG's Ann. **275**. 145—83. 18/5. Göttingen. Chem.-Univ.-Lab.) WACHTER.

Guerbet, *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Campholsäure.* Durch Erhitzen von Campholsäure mit HJ, D. 2,0, auf 200° entsteht ein Gemenge von KW-stoffen, aus welchem durch längeres Schütteln mit rauchender Schwefelsäure u. fraktionierte Dest. ein bei 136—138° sd. KW-stoff der Zus. C_9H_{18} isoliert wurde. Derselbe scheint mit dem *Hexahydromesitylen* identisch zu sein u. giebt wie dieses bei der Nitrierung das bei 230—232° schm. *Trinitromesitylen.* Aus der schwefelsauren Lsg. wurde die *Pseudokumolsulfonsäure*, F. 111—112°, isoliert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 561—62. [23/6.*].) BODLÄNDER.

Arnold König, *VI. Das α-Hydrindon und einige seiner Derivate.* (Vorläufige Mitteilung S. **89**. II. 666.) Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des α-Hydrindons dient der Phtalylmalonsäureester, aus welchem nach J. WISLICENUS (**88**. 11) durch Reduktion Benzylmalonsäureester-o-carbonsäure und aus diesem durch Ver-



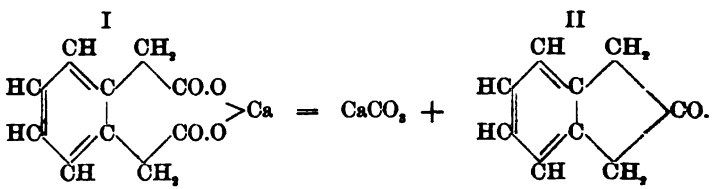


seifen und Erhitzen (170°) die Hydrozimtsäure-o-carbonsäure (I.) dargestellt wird. Letztere liefert bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von CO_2 und W. (bei

Anwendung des Calciumsalzes Abspaltung von $CaCO_3$) das *α-Hydrindon* (II.), C_9 (F. 40—41°; K. 111—116° bei 23 mm; K. 241—242° bei 739 mm; nach GABRIEL HAUSMANN K. 243—245°; Nädelchen von phtalidartigem Geruch, mit Wasserdä destillierbar) nach den vorstehenden Gleichungen.

Das α-Hydrindon wird durch Salpetersäure (D. 1,2; Wasserbad) leicht zu Ph oxydiert, durch Chlor zunächst zu Dichlor-α-hydrindon, $C_9H_6Cl_2O$ (F. 74—7 rechteckige Tafeln, dicke Nadeln, resp. monokline Prismen aus A.), und dann Chlorüberschufs, sd. Lsg.) zu Tetrachlorhydrindon, $C_9H_4Cl_4O$ (F. 104,5—105,5°; ZINCKE F. 107—108°, monokline Prismen, rechteckige Tafeln, Nadeln) chloriert, lieferte noch folgende Derivate: 1. *Oxim*, C_9H_9NO (F. 144—144,5°; nach HAUSM F. 146°; Nadeln aus sd. 50%ig. A.). — 2. *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{14}N_2$ (F. 130—1 nach HAUSMANN F. etwas oberhalb 120°; farblose Nadeln, ll. in A., Ä.; fast un W.). — 3. *Amidohydrinden*, $C_9H_{11}N$ (K. 220,5° bei 747 mm, farbloses, schwach a ähnlich riechendes Öl, stark alkalisch), aus dem Oxim des Hydrindons in al durch Essigsäurezusatz stets saurer Lsg. mittels Natriumamalgam, giebt das Ch hydrat, $C_9H_{12}NCl$ (F. 208°, farblose Nadeln, Prismen, sll. in W., A.), das S $(C_9H_{12}N)_2SO_4$ (F. 256—257° unter Zers., Blättchen aus h. W.). — 4. *α-Oxyhydrin* $C_9H_{10}O$ (K. ca. 220° unter Abscheidung von W. u. Bildung eines KW-stoffes; F. bis 54,5°, farblose, naphtalinartig riechende Krystalle, mit Wasserdämpfen flüch aus der Aminbase durch salpetrige Säure. (LIEBIG's Ann. **275**. 341—51. 18/5. Lei I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTE

Hans Benedikt, *VII. Das β-Hydrindon und einige seiner Derivate.* (S. v läufige Mitteilung **89**. II. 666.) Zur Darst. des *β-Hydrindons* (II), C_9H_8O (F. K. 220—225° unter Zers., flache farblose Nadeln von schwach jasminartigem Ger ll. in Ä., A., Chlf.; fast unl. in W.; mit Wasserdämpfen destillierbar, an der L eine braune, zähe Masse bildend), wird zunächst nach A. BAEYER und PAPE o-Xylylendibromür durch Überführung in das Dicyanür und Zersetzen des letzt mit wss. Salzsäure die *o-Phenylendiessigsäure* dargestellt und deren vom Krysta befreites *Calciumsalz* (I.), $C_6H_4(CH_2COO)_2Ca + 2H_2O$ (feinkörniger, weifser Nd. mit konz. $CaCl_2$-Lsg.) der trockenen Destillation unterworfen:



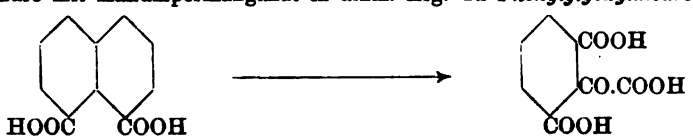
Warme Salpetersäure oxydirt das β-Hydrindon sehr energisch zu Phtalsä während bei der Oxydation mit verd. Kaliumpermanganatlsg. das Zwischenprod. *Homophtalsäure*, $C_6H_4(CH_2.COOH)(COOH)$ (F. 175°, Prismen, übereinstimmend W. WISLICENUS), entsteht. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin verhält s das β-Hydrindon wie ein Keton u. liefert z. B. das *Oxim* C_9H_9NO (F. 155°, Na aus Chlf., glänzende Schüppchen aus Ä.; ll. in A., Ä., Chlf.), welches mittels Natri amalgam zu β-Amidohydrindon reduziert wird. Von letzterem stellte Vf. Platinchloriddoppelsalz (krystallin. Nd.) dar. (LIEBIG's Ann. **275**. 351—56. Leipzig. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTE

Eug. Bamberger u. **W. Lodter**, *Über das Dihydronaphtalin und einige sei Derivate.* Das Dihydronaphtalin enthält die additionellen Wasserstoffatome in P stellung, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH\\CH_2.CH\end{matrix}$, und geht daher bei der Oxydation in *o-Phenylendiess*

säure (BAYER und PAPE), über. Bei der Bromirung des Dihydronaphtalins entsteht Dihydronaphtalindibromid, welches durch Einwirkung von Kaliumcarbonat in das *Hydronaphtylenglykol*, Blättchen oder Tafeln, F. 135°, ll. in warmem W., A. und Chlf., wl. in Ä., $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CHOH\\CH_2.CHOH\end{matrix}$, übergeht. Der Glykol bildet einen Benzoëäther, F. 89—90°, einen Essigäther, F. 109,5—110°, ein Bisphenylurethan, F. 148 bis 150° (A. REIMANN, Inaug. Diss. München 1892). Mit Kaliumdichromat in der Kälte geht der *Tetrahydronaphtylenglykol* in o-Phenylendiessigsäure u. Phenylessig-o-carbonsäure über, mit heifsem Salzsäuregas bildet er Tetrahydronaphtylenchlorhydrin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH.Cl\\CH_2.CH.OH\end{matrix}$, Nadeln, F. 117,5°, dessen *Acetyläther*, F. 47°, dessen Benzoëäther, F. 64—65°. Tetrahydronaphtylenchlorhydrin kann durch Alkalien in verschiedene Prodd. zerlegt werden; am leichtesten entsteht *Tetrahydronaphtylenoxyd*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH\\CH_2.CH\end{matrix}>O$, dicke, durchsichtige Platten, F. 43,5°, K_{715}. 257—259°, l. in W., sll. in organischen Solventien, bildet mit HCl und HBr leicht Hydrine, mit W. den Glykol und mit organischen Basen Alkine (B. DEICKE, Inaug. Diss. Köln 1892). *Dimethyltetrahydronaphtylalkin*, K_{27}. 183°, swl. in W. und Alkalien, ll. in organischen Solventien. *Diäthyltetrahydronaphtylalkin*, K_{28}. 202°. *Piperidyltetrahydronaphtylalkin*, Nadeln, F. 46—48°, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., wl. in W. *Trimethyloxytetrahydronaphtylammoniumhydroxyd*, Nadeln, ll. in W. und A., dessen Chlorhydrat Prismen, F. 243°. *Dioxytetrahydronaphtyläthylendiamin*, Nadeln, F. 201°, l. in A., wl. in Ä., ll. in heifsem Bzl., CS_2 und Chlf. *Oxytetrahydronaphtylamin*, Öl, ll. in W., wl. in Alkalien; dessen Chlorhydrat Nadeln, F. 265°, dessen Phtalimidverb. Krystallpulver, F. 217—218,5°. *Dioxytetrahydronaphtylamin*, Prismen, F. 165—166°, ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton, wl. in Lg., swl. in W. Bei längerer Einw. von Alkalien auf Tetrahydronaphtylenchlorhydrin entsteht statt des Tetrahydronaphtylenoxyds das isomere *Dihydronaphtol*, Öl, K_{28}. 162°, ll. in organ. Solvenzien, wl. in W., $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CHOH\\CH:CH\end{matrix}$. Das *Dihydronaphtol* geht durch Wasserabspaltung sehr leicht in Naphtalin über, durch Wasseraufnahme bildet es Tetrahydronaphtylenmetaglykol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CHOH\\CHOH.CH_2\end{matrix}$, Nadeln, F. 49°, K_{20}. 175—178°, ll. in organischen Solvenzien. Mit Brom bildet das *Dihydronaphtol*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\ .\ CH.OH\\CHBr.CH.OH\end{matrix}$, *bromiertes Tetrahydronaphtylenglykol*, Blättchen, F. 158,5°. Mit Kaliumpermanganat in der Kälte wird das Dihydronaphtol zur *Dihydroisocumarincarbonsäure*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH.COOH\\CO\ .\ O\end{matrix}$, oxydiert (Nadeln, F. 153,5°, ll. in W. und A., swl. in Lg. und Bzl.). Durch HJ und Phosphor wird die Säure zu *o-Carbonhydroximmtsäure* reduziert. Die *Dihydroisocumarinsäure* wurde auch durch Reduktion der *Isocumarinsäure* dargestellt (**92**. I. 667 u. 818).

Bei Anwendung schwacher Alkalien entsteht endlich aus dem *Tetrahydronaphtylenchlorhydrin* das *Monoketotetrahydronaphtalin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1833—44. 24/7. [10/7.] Lab. d. Akad. München.) FROMM.

C. Gräbe und **F. Bossel**, *Über Oxydation der Naphtalsäure*. Vff. oxydierten Naphtalsäure mit Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. zu *Phenylglyoxyldicarbonsäure:*



Diese dreibasische Ketonsäure ist ll. in W. und A., zl. in Ä. Schöne Kry… F. 238° (korr.). Mit Phenylhydrazin entsteht ein Hydrazon. Von Jodwasser… Phosphor wird sie zu *1.2.6-Toluoldicarbonsäure*, F. 235°, reduziert, von saurer … manganatlsg. wird die Ketonsäure zu *1.2.3-Hemimellithsäure*, $1.2.3C_6H_3(COO…$ weiter oxydiert. Beim Erhitzen auf 240—260° liefert die Phenylglyoxyldicarbon… aufser W., CO_2 und CO eine *Benzaldehyddicarbonsäure*, farblose Krystalle, F. … bis 178°, und deren *Dilakton*, $C_9H_4O_4$, unl. in W., wl. in A., bei 340° noch … geschmolzen:

Benzaldehyddicarbonsäure — Dilakton der Benzaldehyddicarbon…

Bei der Oxydation der Naphtalsäure in alkal. Lsg. entsteht als Nebenprod… *o-Phenylglyoxylcarbonsäure*. Aus Nitronaphtalsäure entsteht durch Oxydation … Kaliumpermanganat in alkal. Lsg. 1.3.2.6-Nitrophenylglyoxyldicarbonsäure. (… Dtsch. chem. Ges. **26**. 1797—99. 24/7. [8/7.] Genf. Univ.-Lab.) FROM…

Eug. Bamberger und **F. Chattaway**, *Abbau des Chrysens*. Früher hat … BERGER (B. **18**. 1931 u. **23**. 2433) gefunden, dafs Chrysen zu Chrysensäure abgebaut w… kann. Diese konnte nicht decarboxyliert werden, jetzt ist durch Destillation … Kalk bei niederem Druck und niederer Temperatur teils W. und Chrysoketon, … dem Diphenylenketonoxyd entspricht, teils CO_2 und β-Phenylnaphtalin erh… worden. Die Chrysensäure erscheint deshalb als β-Phenyl-α-naphtoëäsäure, $C_…$ $C_{10}H_6.COOH$, und dem Chrysenketon kommt die Formel $\frac{C_6H_5}{C_{10}H_6}>CO$ zu. … Dtsch. chem. Ges. **26**. 1745—51. 10/7. [29/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss… WAGN…

Eug. Bamberger u. **F. Chattaway**, *Über das Picen*. Mit Bleioxyd dest… liefert Picen Picenketon, dem Chrysen- u. Diphenylenketon entsprechend, $C_{20}H_8>$… das durch gelinde Reduktion in den A. $C_{20}H_{14}>CHOH$, Picenfluorenalkohol, … energische in den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{14}>CH_2$ übergeht. Schmelzendes … verwandelt das Keton in Picensäure, die durch CaO in CO_2 u. β-β-Dinaphtyl … geht. Demnach ist Picensäure β-β-Dinaphtylcarbonsäure, $C_{10}H_7.C_{10}H_6.COOH$ … Picen β-β-Dinaphtylenäthylen, $\frac{C_{10}H_6.CH}{C_{10}H_6.CH}$. Das Picen kann also als Phenan… der Naphtalinreihe gelten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1751—54. 10/7. [… München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WAGN…

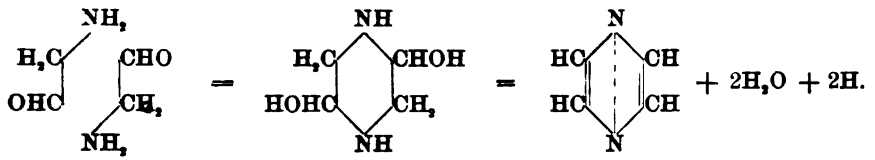
Felice Garelli, *Ein vom Dihydrocollidindicarbonsäureäther abstammendes …* Bei der Einw. von HCl auf Äther bei 120° in geschlossenen Röhren entsteht … Dihydrocollidin und anderen noch nicht genauer bekannten basischen Prodd. … eine Verb. $C_8H_{12}O$, die sich wie ein Keton verhält. Bei der Darstellung des Dih… collidins hat Vf. diese Verb. erhalten und beschreibt ihre Eigenschaften. Die … bildet ein Oxim, das nach HANTZSCH bei 76° schmilzt, was Verfasser bestätigt. … oxydiert sich leicht in alkal. Permanganatlsg., wobei nur Essigsäure beobachtet w… Mit Benzaldehyd kondensiert sich das Keton $C_8H_{12}O$ leicht zu der Verb. $C_{15}H…$

$$C_8H_{12}O + C_6H_5.COH = H_2O + C_{15}H_{16}O,$$

die bei 99° schm. und noch ein Ketoncarbonyl enthält, da sie sich mit Hydr… amin und Phenylhydrazin verbindet. Das entstehende *Oxim* hat die Zus. $C_{15}H_…$ und schm. bei 133—134°, sein Verhalten ist aber von dem eines Oxims verschi… Es ist unl. in kaustischen Alkalien und liefert kein Acetat. In Essigsäureanhy…

l. es sich leicht auf, krystallisiert aber unverändert wieder aus. Es erinnert an die von STOCKHAUSEN und GATTERMANN (**93**. I. 256) erhaltenen Oxime. Das *Hydrazon* $C_{15}H_{16}.N.NHC_6H_5$, bildet kleine, gelbe Nadeln, die bei 180° schm. (Gaz. chim. ital. **23**. I. 569—75. 30/6. Bologna.) SACHSSE.

Ludwig Wolff, *Synthese des Pyrazins.* In eine warme, konz. Lsg. von Quecksilberchlorid (3 Tle.) wird *Acetalamin* (1 Tl.) und dann etwas mehr HCl eingetragen, als zur Lsg. der ausgeschiedenen Quecksilberchloriddoppelverbindung nötig ist. Nach 10 Minuten langem Kochen wird filtriert u. aus dem Filtrat nach Zusatz calcinierter Soda das *Pyrazin* mit Wasserdämpfen übergetrieben. Aus dem *Acetalamin* (W. MARCKWALD und AL. ELLINGER, **93**. I. 385) wird durch Abspaltung der Alkoholgruppen vorübergehend *Amidoacetaldehyd* (E. FISCHER, **93**. I. 385) gebildet, welch' letzterer sich im Sinne der folgenden Gleichungen kondensiert:



Pyrazin

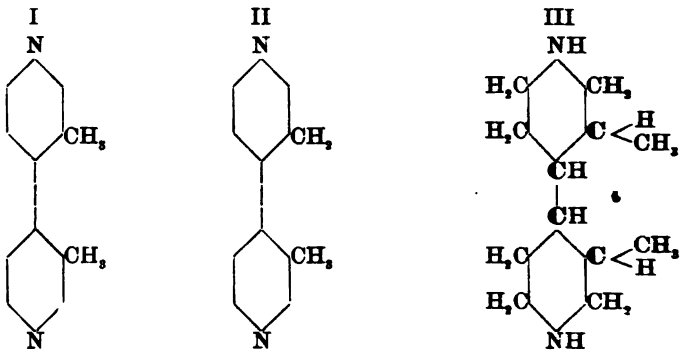
Das Pyrazin bildet eine Verb. mit Goldchlorid, $C_4H_4N_2.AuCl_3$, F. 200°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1830—33. 24/7. [13/7.] Jena. Chem. Lab.) FROMM.

C. Stöhr und **M. Wagner**, *15. Über methylierte Dipyridyle.* III. Abhandlung. Wie bei dem α-Methylpyridin (**90**. II. 881; **91**. II. 865) erfolgt auch die Einwirkung metallischen Natriums auf das β-Methylpyridin (absolut wasserfrei, in der Kälte, 6—8 Tage, indem die beiden Pyridinkerne durch die γ-Kohlenstoffatome unter Eliminierung des mit letzteren verbundenen Wasserstoffes verkettet werden. Der ausgeschiedene Wasserstoff wird hierbei nicht frei, sondern dient zur Hydrierung eines Teiles der Pyridinbase (Auftreten von β-Methylpiperidin) und anderer sekundär noch nicht näher untersuchten Basen. Als Reaktionsprodukte treten noch auf: hochsd., basische Öle (wohl Dihydrodipyridyle), ferner Ammoniak u. indifferente, kohlenwasserstoffartige Prodd. in minimaler Menge. Unverändertes β-Methylpyridin betrug ca. 50%.

Das Hauptprodukt der Rk. *$\beta\beta$-Dimethyl-$\gamma\gamma$-dipyridyl* (I), $CH_3\beta.C_5H_3N.C_5H_3N.CH_3\beta$ (F. 125°, K. 293°, fast unzers., K. korr. ca. 301°, harte, glänzende Tafeln oder Prismen aus Lg. oder A. unter Wasserzusatz, sll. in A., Ä., ll. in h. Lg., wl. in k. Lg., W., wss. Lsg. schwach alkal., sublimiert in glänzenden Täfelchen, beim Erhitzen an Himbeer erinnernder Geruch, zweisäurige Base), liefert folgende Salze: 1. *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{12}N_2.2HCl$ (glänzende Nadeln aus h. A., sll. in W., swl. in A., sublimiert ohne zu schmelzen). — 2. *Platinsalz*, $C_{12}H_{12}N_2.2HCl + PtCl_4$ (rotgelbe Nadeln oder zackige Blättchen aus k., wss. Lsg., wl. in W.), geht beim Kochen in fast unl. (in W.), weifsgelbes *Platinosalz*, $C_{12}H_{12}N_2.PtCl_4$, über. — 3. *Goldsalz*, $C_{12}H_{12}N_2.2HCl.2AuCl_3$ (F. 263° unter Zers., glänzende, goldgelbe Blättchen aus h. W. bei Ggw. von Salzsäure; fast unl. in reinem W.). — 4. *Quecksilbersalz*, $C_{12}H_{12}N_2.2HCl.4HgCl_2$ (F. 221—222°, sintert gegen 220°, glänzende, breite, zackige Nadeln, resp. monosymmetrische Prismen aus HCl-haltigem W., fast unl. in reinem, k. W.). — 5. *Pikrat*, $C_{12}H_{12}N_2.2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$ (F. 230° unter Zers. und Gasentw., gelbe Nadeln aus h. W., fast unl. in k. W.). — 6. *Jodmethylat*, $C_{12}H_{12}N_2.2CH_3J$, gelbe Nadeln aus h. absol. alkoh. Lsg. — 7. *Jodkadmiumsalz*, $C_{12}H_{12}N_2.2CH_3J + CdJ_2$, farbl. Krystallaggregate aus h. W. — 8. *Chlormethylat*, $C_{12}H_{12}N_2.2CH_3Cl$, farblose, wasserklare, sehr hygroskopische Krystalle, aus dem Jodmethylat mittels Chlorsilbers, liefert das *Platinsalz*, $C_{12}H_{12}N_2.2CH_3Cl + PtCl_4$ (blätterige Krystalle, fast unl. in k. W., A.), u.

das *Quecksilbersalz*, $C_{12}H_{12}N_2.2CH_3Cl + 4HgCl_2$ (F. 148—149°, glänzende, Nadeln aus HCl-haltigem W.).

ββ-Dimethyl-*γγ*-dipyridyl wird durch Kaliumpermanganatlsg. zu *γγ-Dipy- ββ-dicarbonsäure* (II), $C^\beta OOH—C_5H_3N—C_5H_3N—C^\beta OOH + 2H_2O$ (farbl., gl prismatische Krystalle aus W.), oxydiert, welche durch Erhitzen (300°, 7 St Rohr) mit Eg. unter Abspaltung der Carboxylgruppen dasselbe *γγ*-Dipyridyl, $C_{10}H$ (F. 111—112°) liefert, wie letzteres aus der Dipyridyl-*αα*-dicarbonsäure (**91**. II. erhalten wurde. Hierdurch ist die Konstitution obiger Dicarbonsäure (II) und Dimethyldipyridyls (I) festgestellt:



Mittels Natrium (Sn u. HCl sind ohne Einw.) läfst sich aus dem *ββ*-Dime *γγ*-dipyridyl das eine Kette von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen (in Formel durch den Druck hervorgehoben) besitzende *ββ-Dimethyl-γγ-dipiperidyl* ($C_{12}H_{24}N_2$ (K. 291—292°, korr. 299—300°, wasserklares, stark lichtbrechendes, zie schwerflüssiges Öl, erstarrt zu wasserklaren, sehr hygroskopischen, prismatis Krystallen, sll. in W., stark alkal.; Geschmack bitter, Geruch schwach narkot sparteïnartig), erhalten. Derivate des letzteren: 1. *Chlorhydrat*, $C_{12}H_{24}N_2.2H$ blendend weifse Nadeln, sll. in W., fast unl. in absol. A. — 2. *Platinsalz*, $C_{12}H_{24}$ $2HCl.PtCl_4 + 2{,}5H_2O$ (F. 256—258°, rotgelbe Blättchen aus W.). — 3. *Quecksil- salz*, $C_{12}H_{24}N_2.2HCl.4HgCl_2$ (F. 210—211°, Nadeln aus W.). — 4. *Jodkadmium* $C_{12}H_{24}N_2.2HJ.CdJ_2$ (F. 270—272°, farbl. Krystalle, wl. in W.). — 5. *Nitros* zunächst ölig, dann krystallinisch. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 1—16. 16/6. [Mai] K Chem. Univ.-Lab.) WACHTE

C. Stöhr, *16. Über Piperidinbasen der β-Reihe.* (Nachtrag zu **92**. I. 3 1. Das *Platinsalz* des *β-Methylpiperidins*, $(C_6H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$, zeigt, ent den Angaben HESEKIEL's, folgende Eigenschaften: F. 207° u. Zers., statt 192°, nach F. FISCHER rhombische Prismen von etwa der Farbe des Kaliumdichrom nicht verwitternd, zwl. in W. — 2. *Goldsalz* des *β-Äthylpiperidins*, $C_7H_{15}N.H$ $AuCl_3$, glzd., tetragonale Krystalle von rhomboedrischem Habitus aus verd. wss. L (J. pr. Chem. [2.] **48**. 17—18. 16/6. [Mai] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) WACHTE

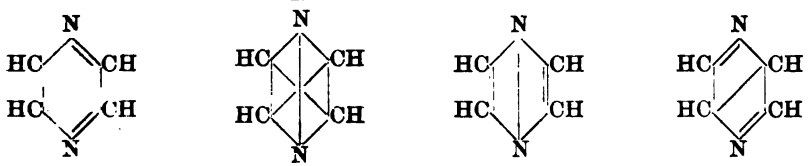
C. Stöhr, *17. Über Pyrazine.* II. Abhandlung. Bei der Darst. des Pyr durch Dest. des Piperazins über Zinkstaub erleidet ein Teil der Hydrobase nach (S. 76) eine tiefergehende Zers., so dafs neben dem Pyrazin auch Homologe d Base auftreten. Ein direkt reines Prod. von Pyrazin war aus den Carbons dieser Base durch Abspaltung von CO_2 zu erwarten, und war gleichfalls L. We (**93**. I. 825) auf diesem Wege zum Pyrazin gelangt. Da WOLFF hinsichtlich Eigenschaften der Base selbst und besonders des Goldsalzes zu anderen Result

kam, wiederholte Vf. die Unters. zunächst der Salze und fand, daſs die Goldsalze der Pyrazine noch viel leichter als die Platinsalze unter Verlust von Salzsäure in die sogenannten modifizierten Salze übergehen. Letztere Aurosalze besitzen einen weit lichteren, helleren Farbenton, als die normalen Goldsalze und sind im Gegensatz zu den betreffenden Platinsalzen mehr oder weniger ll. in W.

Die Bildung solcher Aurosalze findet bei den Pyridinbasen scheinbar nur ausnahmsweise (*β*-Äthylpyridin) statt, während die normalen Goldsalze der Pyrazine Salzsäure schon beim Behandeln mit W. bei gewöhnlicher Temperatur verlieren. 1. Das *normale Goldsalz* des *Dimethylpyrazins*, $C_6H_8N_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$, giebt beim Übergieſsen mit W. (in wenigen Minuten beim Erhitzen) das *Aurosalz* des *Dimethylpyrazins*, $C_6H_8N_2.AuCl_3$ (F. ca. 153°, kanariengelbe, lange, flache Nadeln oder Blättchen aus W.). — 2. Das *Goldsalz* des *Dimethyläthylpyrazins* wird beim Erhitzen selbst in Ggw. von HCl vollständig unter Abscheidung von metall. Gold zersetzt. — 3. Das *normale Goldsalz* des *Pyrazins*, $C_4H_4N_2.HCl.AuCl_3$ (F. 245° u. Zers., goldgelbe Blättchen), wird durch W. zu dem *Aurosalz*, $C_4H_4N_2.AuCl_3$ (F. 202 bis 204°, kanariengelbe, breite Nadeln aus W.), zersetzt, welches wohl Wolff in Händen hatte. — 4. Das *normale Platinsalz* des *Pyrazins* (rotgelbe, glzd. Prismen aus stark salzsaurer Lsg.) zersetzt sich mit W. zu dem *Platinosalz*, $C_4H_4N_2.PtCl_4$ (lichtgelber, gelatinöser Nd., fast unl. in k. W., l. in h. W.), und zeigt sich auch in diesem Übergang die schwach basische Natur der Pyrazine. — 5. *Pyrazinpikrat*, $C_4H_4N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 156°, glzd. Prismen aus h. W.). — 6. Äuſserst unbeständiges Pyrazinbromadditionsprod.

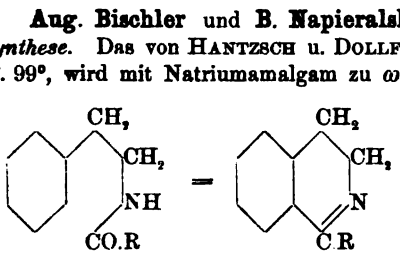
Hinsichtlich der Konstitution des Pyrazins entsprechen dem derzeitigen Stande unseres Wissens eine der beiden Formeln (I) und (II) am besten. Die verschiedenen Bildungsweisen der Pyrazine lassen die von Wolff aufgestellte Formel (III) nicht als besser erscheinen, und könnte man aus der Bildung von Tetramethylpyrazin aus *β*-Bromlävulinsäure ebensogut die Formel (IV) ableiten:

I II III IV



Vielleicht wird ein Schluſs auf die Konstitution durch das Studium der Reduktion dieser Basen oder ihrer Derivate ermöglicht. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 18—23. 16/6. [Mai] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

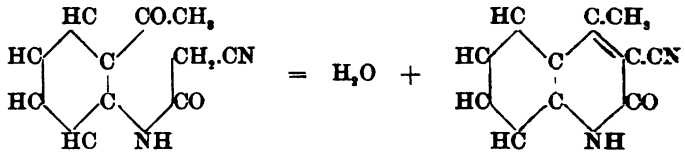
Aug. Bischler und **B. Napieralski**, *Zur Kenntnis einer neuen Isochinolinsynthese.* Das von Hantzsch u. Dollfuss (**92**. II. 324) dargestellte Phenylacetoxim, F. 99°, wird mit Natriumamalgam zu *ω-Phenyläthylamin*, K_{725}. 197—198°, reduziert.



Mit Essigsäureanhydrid vereinigt sich das Amin zu Phenyläthylacetamid, K_{725}. 305 bis 306°, F. 42—44°, wl. in W. und Lg., ll. in A., Ä. und Bzl. Entzieht man mit P_2O_5 dem Säureamid H_2O, so entsteht *α-Methyldihydroisochinolin*, Öl, K. 237 bis 242°, unl. in W., dessen Platindoppelsalz unl. ist in W. und kaltem A., wl. in heiſsem A. Phenyläthylamin mit Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt, ergiebt Phenyläthylbenzamid, Blättchen aus A., F. 113 bis 114°, unl. in W. und Lg., wl. in kaltem, ll. in heiſsem A., in Ä., Bzl. und Chlf.

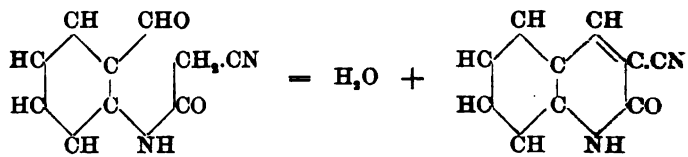
Durch Wasserentziehung entsteht daraus *α-Phenyldihydroisochinolin*, dessen H
doppelsalz bei 194—195° schm. und in A. und W. fast unl. ist. Aus Phenyl
amin und Ameisensäure entsteht *Phenyläthylformamid*, farbloses Öl, K_{15}. 205°,
in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1903—8. 24/7. [10/7.] Zürich. Lab. Prof. H
Fr

J. Guareschi, *Synthese von Hydrochinolinverbindungen* (vgl. **93**. I. 699). I
wirkung von Cyanessigäther auf o-Amidoacetophenon. Hierbei entsteht ein
schönen seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Substanz, die bei 330—332°
und die Formel $C_{11}H_8N_2O$ hat. Vf. nennt die Verb. *β-Cyan-γ-methylpseudo*
styryl oder *β-Cyan-γ-methyl-α-oxychinolin* oder auch *β-Cyanlepidon*. Ihre
stehung aus o-Amidoacetophenon und Cyanessigäther erfolgt so, daſs sich erst
Abspaltung der OC_2H_5-Gruppe des Cyanessigäthers u. eines Atoms H aus der
Gruppe des o-Amidoacetophenons Alkohol und Cyanacetyl-o-amidoacetophenon b
und daſs das letzte dann unter Verlust von H_2O das β-Cyanmethylpseudo
styryl liefert, nach der Gleichung:



Das Cyanlepidon ist in W. fast unl., in A. wl., mit Brom erhält man ein D
vat, das bei 350° unter Zers. schm. Mit Silber erhält man die unl. Verb $C_{11}H_7Ag$
Durch Dest. des Cyanlepidons mit Zinkpulver bildet sich *Lepidin*, $C_{10}H_9N$, wo
die Formel des Cyanlepidons bestätigt wird.

II. *Einwirkung des Cyanessigäthers auf o-Amidobenzaldehyd*. Das Produkt
steht hier aus der Verb. $C_{10}H_6N_2O$, die Vf. *Cyanpseudocarbostyryl* oder *β-Cy*
ketodihydrochinolin nennt, und die sich in ähnlicher Weise wie das Derivat d
Amidoacetophenons durch Entwässerung des o-Cyanacetylamidobenzaldehyds b



Das β-Cyanpseudocarbostyryl krystallisiert aus W. oder sd. A. in langen N
oder glänzenden, gelblichen Blättchen, die bei 329—331° unter Zers. schm.
Silberverbindung ist $C_{10}H_5AgN_2O$. (Atti della R. Accademia delle Scienze di T
28. Sep. v. Vf. 1—10.) SACH

G. N. Vis, *CXXIII. Isomere und Verwandte des Analgens*. Dem o-Äthoxy
monoacetylamidochinolin, über welches Nervinum Vf. (**92**. II. 45) mitteilte, sch
sich die entsprechende Benzoylverb., das Analgen, an. Letzteres hat vor der Ac
verb. den Vorzug der Geschmacklosigkeit und besitzt die gleichen therapeuti
Wirkungen, wie sich aus den Mitteilungen der Freiburger und Breslauer Klinik
der K. Charité zu Berlin ergiebt. Die isomeren u. verwandten Derivate des Ana
zeigen eine mehr oder weniger ähnliche Wirkung, über welche Vf. von **Dr. Ste**
Direktor des Burgerziekenhuis in Amsterdam, Mitteilung erhielt.

1. *o-Äthoxy-ana-monobenzoylamidochinolin* (Analgen), $C_9H_5.O.C_2H_5.NHCOC_6$
(weiſse Kryställchen aus A.; zl. in h. A., swl. in k. A., unl. in W.), erhalten
Reduktion des Äthoxynitrochinolins mittels Eisen u. Benzoylierung des resultier

o-Äthoxy-ana-amidochinolins nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode. Im Organismus wird es teils total zerstört, teils unter Bildung von Äthoxyamidochinolin (im Urin als rotfärbendes, harnsaures Salz wiedergefunden) gespalten. — 2. *o-Methoxy-ana-monoacetylamidochinolin*, $C_9H_5.OCH_3.NHCOCH_3.N + H_2O$ (F. 179°, weifse Nädelchen, resp. oktaederähnliche Krystalle aus W.; grofse Krystalle aus A.; wl. in W.), erhalten durch Reduktion von o-Methoxy-ana-nitrochinolin (F. 151,5°; ll. in h. A.; unl. in W.) zu *o-Methoxy-ana-amidochinolin* (F. 155—156°, gelbe Nädelchen aus A.) und Behandeln des letzteren mit Eg. — Der Körper wird im Organismus nur zum Teil gespalten, und scheidet sich daher eine gewisse Menge unverändert im Harn in oktaederähnlichen Krystallen ab. — 3. *o-Methoxy-ana-monobenzoylamidochinolin* (F. 268—269°, weifse Nädelchen aus A.; wl. in h. A.; fast unl. in k. A.), Darst. analog der Äthoxyverb., giebt mit Säuren meist ll. Salze. — 4. *p-Äthoxy-ana-monoacetylamidochinolin* (F. 163—163,5°, weifse Blättchen, ll. in h. W., wl. in k. W.), erhalten durch Reduktion des p-Äthoxy-ana-nitrochinolins (F. 111°, blafsgelbe Nadeln aus A. von intensiv süfsem Geschmack) und Acetylierung des *p-Äthoxy-ana-amidochinolins* (F. 76° bei 1 Mol. H_2O; F. 115—116°, wasserfrei; intensiv gelbe Nädelchen aus W.). Der Körper liefert in W. ll. Salze und wird im Organismus unter Abspaltung des Säureradikals in Äthoxyamidochinolin (Urin dunkelrot) zerlegt. — 5. *p-Äthoxy-ana-monobenzoylamidochinolin* (F. 144°, kompakte, weifse Krystalle aus Alkohol; zll. in A.), giebt ll. Salze, erhalten aus dem Äthoxyamidochinolin durch Benzoylierung. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 24—30. 16/6. [Mai] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. Jungfleisch u. **E. Leger**, *Cinchonibin*. Gewisse auffallende Schwankungen in den Mengenverhältnissen von Cinchonibin, Cinchonifin und Apocinchonin bei der Behandlung von Cinchonin erklären sich jetzt aus der Thatsache, dafs Cinchonibin sich in Cinchonifin u. Apocinchonin spalten läfst. Das Cinchonibin bildet überhaupt keine Salze, alle Salze, die man bisher dieser Base zugeschrieben hat, gehören entweder dem Cinchonifin oder dem Apocinchonin an. Man könnte demnach das Cinchonibin selbst als ein Gemisch beider Basen ansehen, was indes den Vff. unwahrscheinlich ist, sie halten das Cinchonibin für eine Verb. von Cinchonifin und Apocinchonin, und demnach mufs es aus der Liste der eigentlichen Isomeren verschwinden. (C. r. **117**. 42—44. [3/7.*].) SACHSSE.

E. Léger, *Benzoylcinchonin*. Die Verb. wurde 1858 zuerst von SCHÜTZENBERGER dargestellt u. als amorphe M. beschrieben. Vf. hat die Verb. durch geringe Veränderung des SCHÜTZENBERGER'schen Verfahrens krystallisiert dargestellt. Man erhitzt gefälltes, trockenes Cinchonin mit Benzoylchlorid und nimmt das klebrige Prod. mit W. auf. Der wss. Lsg. setzt man überschüssiges Ammoniak zu u. schüttelt mit Ä., der das Benzoylcinchonin aufnimmt. Die mit W. gewaschene äther. Lsg. wird auf ein kleines Volum verdampft und sich selbst überlassen. Dann gieſst man die äther. Lsg. von einem krystallinischen Bodensatz von unangegriffenem Cinchonin ab, verdampft zur Trockne und stellt den klebrigen, schwach strohgelb gefärbten Rückstand über Schwefelsäure, bis er vollständig trocken ist. Man pulvert ihn dann und l. in absol. Ä. Die filtrierte und passend konz. Lsg. giebt nach einiger Zeit Krystalle von *Benzoylcinchonin*. Dasselbe bildet farblose, prismatische Krystalle, unl. in W., ll. in A. und mit W. gesättigtem Ä. Mit diesen Mitteln erhält man sirupöse Lsgg., die mehr als 6 Monate stehen können, ohne zu krystallisieren. Viel leichter krystallisiert die Verb. aus absol. Ä. Die Krystalle erweichen bei 103° und schm. bei 105—106° (nicht korr.).

Das Benzoylcinchonin verhält sich wie das Cinchonin und giebt mit Säuren basische und neutrale Salze, indes sind seine basischen Eigenschaften schwächer, als die des Cinchonins. Seine Zus. entspricht der Formel $C_{38}H_{21}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2$. Durch

Verseifen mit alkoh. Kali erhält man das gewöhnliche Cinchonin zurück. Das Ben
cinchonin ist nicht, wie das Cinchonin, rechtsdrehend, sondern linksdrehend:

$t = 24°$: $[\alpha]_D = -22° 26$ ($p = 1$); $-23° 95$ ($p = 2$); $-25° 35$ ($p = 3$

Vf. erinnert wegen dieser Umkehrung des Vorzeichens an die Diacetylwein
(links) und an die Weinsäure (rechts). Wie die angegebenen Zahlen zeigen,
das Drehungsvermögen des Benzoylcinchonins in alkoh. Lsg. mit der Konzentr
In saurer Lsg. sinkt das Drehungsvermögen im Verhältnis zur angewandten
und kann von links nach rechts übergehen:

1 Mol. HCl $[\alpha]_D = -19° 67$; 2 Mol. HCl $[\alpha]_D = -16° 72$;
½ Mol. H_2SO_4 $[\alpha]_D = -17° 18$; 1 Mol. H_2SO_4 $[\alpha]_D = +10° 68$.

Als Lösungsmittel diente A. von 30°; $t = 24°$, $p = 1{,}327$.

Salze des Benzoylcinchonins. Basisches Chlorhydrat, $C_{38}H_{21}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2$
$2H_2O$, bildet durchsichtige Tafeln. *Neutrales Chlorhydrat* mit 2HCl krystallisi
Nadeln, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten. *Basisches Bromhydrat* mit 1
H_2O, wl. Nadeln. *Chloroplatinat*, $C_{38}H_{21}(C_{14}H_5O_2)N_2O_2.PtCl_6H_2$, goldgelbe,
Nadeln bestehende Masse. Von *Alkylderivaten* wurde dargestellt: Monojodmeth
Dijodmethylat, Monojodäthylat und Brommethylat. Dieselben krystallisieren,
Ausnahme des Dijodmethylats. (C. r. **117**. 110—12. [10/7.*].) SACHS

G. Bouchardat, *Spiköl*. Vf. hat früher zusammen mit VOIRY gezeigt, daß
Spiköl (aus Lavandula spica) in seinen flüchtigsten Teilen eine beträchtliche M
Eukalyptol, $C_{20}H_{18}O_2$, K. 175°, und kleine Mengen eines rechtsdrehenden Terebe
enthält. Neben diesen Substanzen tritt noch im Spiköl Linalol oder Likareol, L
rineenkampher mit etwas Borneol, Terpilenol, Geraniol, ein KW-stoff aus
Familie der Copahuvene und andere unbestimmte Produkte auf. (C. r.
53—56. [3/7.*].) SACHSE

Ph. Barbier, *Geraniol*. Das äther. Öl von Andropogon Schönanthus giebt
der fraktionierten Destillation im Vakuum ungefähr 75% an einem unter 15
Druck bei 126—127° sd. Öl, das aus Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, besteht, nur noch verunre
durch eine Spur Sesquiterpen. Die von SEMMLER (**90**. I. 1001) festgestellte K
stitutionsformel des Geraniols läßt die Existenz einer stereoisomeren Verb. vor
sehen, u Vf. behandelte daher dasselbe bei 150° mit Essigsäureanhydrid, erhielt
nur den Essigsäureäther $C_{10}H_{17}O.C_2H_3O$; farblose, angenehm riechende Fl., K. 12
130° unter 14,5 mm Druck, D_0. 0,9388, Brechungsindizes bei 24°:

$$n_r = 1{,}4614\,,\quad \lambda_r = 645\,,\quad n_b = 1{,}4758\,,\quad \lambda_b = 452{,}6.$$

Durch Verseifen des Äthers erhält man das Geraniol ganz rein wieder, K.
bis 127° unter 16 mm, D_0. 0,9012, Brechungindizes bei 24,1°:

$$n_r = 1{,}4750\,,\quad \lambda_r = 645\,,\quad n_b = 1{,}4904\,,\quad \lambda_b = 452{,}6.$$

Das Geraniol hat eine zu vernachlässigende Linksdrehung. Mit trockener
erhält man das Dichlorhydrat $C_{10}H_{16}Cl_2$, K. 142—143° unter 16 mm Druck.
von JACOBSEN angegebene Geranylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, konnte nicht erhalten wer
Das Dichlorhydrat giebt bei der Zers. mit einer sd. Essigsäurelsg. von K-A
Dipenten. Das Geraniol verhält sich also wie die beständige stereochemische M
fikation. — Das von BOUCHARDAT aus dem äther. Öl von Lavandula Spica
gestellte Linalol ist wahrscheinlich die unbeständige Modifikation des Gera
(C. r. **117**. 120—22. [10/7.*].) SACHSE

Gärungschemie und Bakteriologie.

J. R. Green, *Vegetabilische Fermente.* Die Abhandlung enthält eine zusammenfassende Darst. aller die Chemie u. Wirkung der pflanzlichen Fermente betreffenden Thatsachen. (Pharm. J. Transact. **52**. 946—49. 20/5. 970—72. 27/5. 991—94. 3/6. 1047—52. 24/6.) SACHSSE.

C. Wehmer, *Darstellung von Citronensäure mittels Gärung.* Vf. hat zwei neue Pilzarten isoliert, die er zu der Gattung *Citromyces* vereinigt und als *Citromyces Pfefferianus* u. *glaber* unterscheidet u. die Zuckerarten in freie Citronens. überführen können. Auf geeigneten Nährstofflsgg. kultiviert, bilden die beiden Pilze dicht verflochtene runde Rasen oder hautartige Decken von hellgrüner bis tief graugrüner Färbung, von denen die mancher Penicilliumarten nur bei einiger Übung unterscheidbar sind. Wird mit Reinkulturen gearbeitet, so nimmt die Lsg. mit fortschreitender Entwicklung einen merklich sauren Charakter an, und die Säure wächst rasch auf 4% und darüber, ohne daſs dadurch der Fortschritt der Pilzentwicklung merklich beeinträchtigt wird. Nunmehr beginnt das Wiederverschwinden der Säure, jedoch in relativ langsamer Weise. Ein wesentlicher Einfluſs kommt der Temperatur zu, bei niederen Wärmegraden, wo noch eben ein Wachstum stattfindet, ist die Säureansammlung sehr langsam, während bei 15—20° eine merkliche Beschleunigung stattfindet. Licht und Lichtabschluſs sind auf die Säurebildung ohne Einfluſs, dagegen haben die Citromycespilze ein hervorragendes Bedürfnis für Sauerstoff. Zur Überführung von beispielsweise 50 g Dextrose in Citronensäure sind nicht unbeträchtliche O-Mengen erforderlich. Man kann vorläufig folgende allgemeine Gleichung aufstellen:

$$C_6H_{12}O_6 + O_2 = C_6H_8O_7 + 2H_2O.$$

(Math. natw. Mitt. Berlin. 1893. 295—99. Juni; Z. Spirit.-Ind. **16**. 221. 12/7.) SACHSSE.

Becker, *Über die allgemeinen Beziehungen der Chemie zur Bakteriologie.* Der Vf. ermahnt die Chemiker und namentlich die in öffentlichen Laboratorien thätigen Fachgenossen, sich eingehend mit den Methoden und Leistungen der Bakteriologie vertraut zu machen, da diese sehr viele Fragen rein chemischen Interesses biete und durch chemische Untersuchungsmethoden sehr gefördert werden könne. (Z. angew. Ch. 1893. 420—26. 15/7.) BODLÄNDER.

Constantin Gorini, *Das Prodigiosus-Labferment.* Der Bac. prodigiosus bildet ein Labferment nicht nur auf Milch oder in milchzuckerhaltiger Bouillon, sondern auf den gewöhnlichen Nährmedien für Bakterien. Während die bis jetzt bekannten labproduzierenden Mikroorganismen (Bac. pyocyaneus, mesenteric. vulgat. u. die von CONN [**93**. II. 723] untersuchten) die Milch bei neutraler und schwach alk. Rk. koagulieren, bringt der Prodigiosus eine Milch mit deutlich saurer Rk. zur Gerinnung. Die Gerinnung des Caseïns durch letzteren kann entweder durch Milchsäure oder durch Labwirkung eintreten. Das Prodigiosus-Labferment ähnelt in vieler Beziehung dem Kälbermagenlab; es entfaltet seine Wirkung am schnellsten bei 37°, und diese wird durch Alkalien verzögert. Durch W. ist es extrahierbar, nicht aber durch A., wird erst bei $^1/_2$-stündiger Einw. von 100° zerstört und kann nicht zu den Proteïnen gerechnet werden. Vom proteolytischen Ferment läſst sich das Prodigiosus-Labferment nach der BLUMENTHAL-CONN'schen Methode trennen. Es wird in peptonhaltiger Bouillon reichlicher als in peptonfreier erzeugt. (Hyg. Rundsch. **3**. 381—82. Pavia.) PROSKAUER.

D. Harvey Attfield, *Die wahrscheinliche Zerstörung von Bakterien in verunreinigtem Flusswasser durch Infusorien.* Im Hygienischen Institut der Münchner

Universität stellte der Vf. Verss. über den Einfluſs von Infusorien auf bakt… reiches Brunnenwasser an. Proben desselben W. wurden mit Isarwasser ver… welches unterhalb der Einmündung der Münchener Abfuhrkanäle geschöpft u. … an Beggiatoa alba, Paramoecia auredia, P. caudatum und an Bakterien war. In … trollversuchen wurde Isarwasser, das oberhalb von München geschöpft und … Infusorien frei war, zugegeben. Es zeigte sich immer eine sehr erhebliche V… minderung der Bakterienzahl unter dem Einfluſs der Infusorien. … blasen von sterilisierter Luft hatte keinen eindeutig erkennbaren Einfluſs auf … Entwicklung der Bakterien. (Brit. Med. Journ. 17/6. 93.; Chem. News **68**. 35—36. 2… BODLÄNDER.

A. Stutzer und **O. Knublauch**, *Untersuchungen über den Bakteriengehalt … Rheinwassers oberhalb und unterhalb der Stadt Köln.* Nach einem Hinweis über ei… frühere Unterss. von Flufswässern betreffs deren Gehalt an Bakterien beschrieben … ihre gemeinschaftlich ausgeführten Arbeiten über den Bakteriengehalt des Rh… wassers. Die Proben wurden vom linken und rechten Ufer und in der Mitte … Stromes entnommen. Die Resultate waren folgende:

Durch das aus der Stadt Köln im Jahre 1892 in den Rhein geflossene Abw… fand eine starke Verunreinigung des Flusses am linken Ufer statt. An den oberh… der „Mülheimer Schiffbrücke" gelegenen Probeentnahmestellen betrug in der Mitte … Stromes die Zahl der Bakterien $^1/_6$, am rechten Ufer $^1/_7$ im Vergleich zu den … linken Ufer dort gefundenen Bakterien. Im weiteren Verlauf des Flusses m… eine ziemlich schnelle Selbstreinigung sich bemerkbar. Schon 3 km unterhalb … Mülheimer Schiffbrücke war die Bakterienzahl am linken Ufer auf die Hälfte … fallen. In einer Entfernung von 9 km (Wiesdorf-Merkenich) ist am linken U… kaum noch $^1/_8$ der an der Mülheimer Schiffbrücke nachgewiesenen Menge der Ba… rien aufzufinden. In der Mitte des Stromes war hier die Abnahme geringer, … eine gleichmäfsigere Verteilung des Schmutzwassers bis zu dieser Entfernung st… gefunden hatte. Am rechten Ufer hatte, 9 km unterhalb der genannten Stelle, … Abnahme der Bakterien überhaupt nicht stattgefunden. Die Ursache dieses letzt… Befundes dürfte teils darauf zurückzuführen sein, dafs das am linken Ufer ver… nigte W. auf die rechte Seite allmählich hinübergedrängt wird, also eine gl… mäfsigere Verteilung der Schmutzbestandteile im ganzen Rheinw. stattfand. … ganz wesentlichem ungünstigen Einfluſs auf die schnelle Selbstreinigung des Rh… wassers war der Zufluſs der Wupper, oberhalb Rheindorf. Diese, welche g… Industriebezirke durchfliefst, sowie die Dhün, welche zuvor mit der Wupper … vereinigte, führt dem rechten Rheinufer eine so grofse Menge von Unreinigkeiten … dafs bei Rheindorf die Bakterienzahl plötzlich auf das Siebenfache steigt. 2… unterhalb Rheindorf ist aber die Bakterienanzahl schon wieder, und zwar am re… Ufer auf mehr als $^1/_4$ der bei Rheindorf ermittelten gefallen. In der Mitte und … linken Ufer war nur eine kleine Zunahme hier zu verzeichnen.

Trotz der durch die Wupper veranlafsten Verunreinigung des Rheins hat … Volmerswerth (oberhalb Düsseldorf) eine nahezu vollständige Selbstreinigung des … am linken Ufer und in der Mitte stattgefunden, im Vergleich zur Beschaffenheit … W. an der Marienburg, oberhalb Köln. (Centr.-Bl. f. allg. Gesundhtspfl. 1893. … v. Vff. Bonn u. Ehrenfeld-Köln.) PROSKAUER.

J. Ammann, *Pleochroismus gefärbter Bakterienzellen. Ein Beitrag zur Th… der Bakterienfärbung.* Als Untersuchungsobjekte dienten dem Vf. Milzbrandbacillen. … Zellmembran derselben zeigte (bei GRAM'scher Färbung) einen deutlichen, wenn … schwachen Pleochroismus. Beim Milzbrandpilz findet die Maximalabsorption … wenn die Längsrichtung des Bacillus senkrecht zur Schwingungsebene des p… sierten Strahles gestellt ist. Die gröfsere Axe der wirksamen Elastizitätsellipse …

Bacillenmembran verläuft parallel mit der Längsrichtung des Bacillus. Das optische Verhalten der gefärbten Anthraxbacillen macht es sehr wahrscheinlich, dafs sich der Farbstoff im krystallinischen Zustande im Innern der Bacillenmembram befindet, und zwar müssen die Farbstoffkrystalle so gelagert sein, dafs ihre Längsaxe senkrecht zur Längsrichtung der Pilzzelle gestellt ist. Diese Annahme wird durch die Thatsache, dafs künstlich gefärbte Bakterien bei geeignetem Beobachtungsmodus stets die Farbe der Farbstoffkrystalle zeigen, wesentlich unterstützt. Die angeführten Sätze schliefsen keinen Widerspruch gegen die Annahme einer chem. Verb. zwischen Zellenelementen und Farbstoff in sich; denn es ist klar, dafs die entstandene Verb. den krystallinischen Zustand ebensowohl annehmen kann wie der ursprüngliche Farbstoff. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **13**. 775—80. [4/5.] DAVOS.) PROSKAUER.

A. Stutzer und **R. Burri**, *Über die Dauer der Lebensfähigkeit u. die Methoden des Nachweises von Cholerabakterien im Kanal-, Flufs- und Trinkwasser.* Vff. resumieren in vorliegender Abhandlung ihre bereits S. 90 mitgeteilten Ergebnisse über das Optimum der Alkalinität für das Wachstum der Cholerabakterien. — Um die Dauer der Lebensfähigkeit der letzteren festzustellen, wurde Rheinw. mit einer Platinöse eine Agarkultur von Cholera geimpft. Bis zum fünften Tage war der Nachweis der Cholerabakterien an der Hand des Bildes der Plattenkolonien äufserst leicht. Von da gelang derselbe nur unter Zuhilfenahme von Kontrollplatten. Im Kölner Kanalwasser war es möglich, noch nach 9 Tagen, im Rheinwasser während 10 Tagen lebende Choleravibrionen nachzuweisen.

Vff. weisen dann auf die Wichtigkeit der Indolrk. für den Nachweis der Cholerabakterien hin, über die ebenfalls S. 90 referiert worden ist. Mittels der Peptonkultur und der damit ausgeführten Indolrk. liefsen sich noch nach 22 Tagen lebende Cholerabakterien im künstlich infizierten Rheinw. ermitteln. Die Peptonlsg. enthielt 1% Pepton und ¼% Kochsalz in Bonner Leitungswasser; sie wurde teils mit 0,1, teils mit 0,3% Na_2CO_3 alkalisiert. Auch berichten Vff. über Verss., die mit 0,5% Soda enthaltenden Nährlsgg. angestellt wurden; dieselben ergaben, dafs ein hoher Alkaligehalt für das Wachstum der Cholerabakterien besonders günstig sei. (Centr.-Bl. f. allg. Gesundhtspfl. 1893. Sep. v. Vff. Bonn.) PROSKAUER.

G. Gabritschewsky und **E. Maljutin**, *Über die bakterienfeindlichen Eigenschaften des Cholerabacillus.* Der Cholerabacillus produziert chemische Stoffe, welche das Wachstum von Bact. coli comm., des Milzbrand-, Pyocyaneus- u. Typhusbacillus hemmen; diese Prodd. sind die Ursache, weshalb in manchen Fällen das Bact. coli comm. aus den Darmentleerungen der Cholerakranken auf den Gelatineplatten nicht wächst. Die bakterienhemmende und vielleicht auch bakterizide Kraft der Stoffwechselprodd. des Cholerabacillus zeigt sich auch im tierischen Organismus u. kann unter Umständen Mäuse gegen Milzbrandinfektion immunisieren. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **13**. 780—85. 15/6. [April.] Moskau.) PROSKAUER.

Arno Rahmer, *Ein noch nicht beschriebenes Tinktionsphänomen des Cholerabacillus.* Bei Färbung der Cholerabacillen mit Anilinwasser-Methylenblau bemerkte Vf. an beiden Polen der Bacillen je einen deutlich begrenzten rundlichen Punkt, ‚Polkörner". In manchen Präparaten lag dieser Punkt nur an einem der Pole. Die Polkörner gelangen um so deutlicher zur Darst., je jünger die Kultur ist; die Art des Nährbodens ist ohne Einfluſs auf ihr Erscheinen. Andere Darmbakterien zeigten die Polkörner nicht. Auch die Carbolfuchsinlsg. bringt sie zur Anschauung. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **13**. 786—90. 15/6. [15/5.[Beuthen, Oberschlesien.) PROSK.

J. Uffelmann, *Können lebende Cholerabacillen mit dem Boden- u. Kehrichtstaub durch die Luft verschleppt werden?* In dünnen Schichten von Gartenerde, feinem, weifsem Sande u. von Kehricht gehen Cholerabacillen, welche den genannten Objekten

mittels Aufschwemmung in W. oder mittels dünner Fäkalmassen einverleibt waren, durch Trocknen an der Luft (unter Ausschluſs der direkten Sonnenstrahlen) zwar der überwiegenden Mehrzahl nach binnen 24 Stunden zu Grunde, jedoch vermögen viele dieser Bacillen das Stadium des Lufttrockenwerdens jenes Materials um mehrere Stunden, vereinzelte noch länger, nämlich einen Tag, ausnahmsweise drei Tage, zu überdauern. Hieraus geht hervor, daſs eine Übertragung der Cholerabacillen durch Verstäubung u. damit verbundener Verschleppung in den Mund, resp. auf Nahrungsmittel möglich ist. Diese Art der Übertragung wird zwar keine zu häufige sein, ist aber immerhin nicht abzuleugnen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **30**. 617—19. Rostock. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Constantin Gorini, *Anmerkung zur Cholerarotreaktion.* Die Mißerfolge, welche man bisweilen bei Anstellung der Indolrk. in Cholerapeptonkulturen zu verzeichnen hat (KOCH S. 89, BLEISCH S. 92) beruhen meist auf der Ggw. von Kohlehydraten in dem angewandten Pepton. Um also zu prüfen, ob ein Pepton zur Anstellung der Cholerarotrk. geeignet sei, soll man die FEHLING'sche Rk. damit anstellen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. **13**. 790—92. 15/6. [18/5.] Pavia.) PROSKAUER.

Franz Lafar, *Über die vermeintliche Identität von Bacillus butyri fluorecens u. Bacillus melochloros.* Unter den beiden aus Butter vom Vf. isolierten Bakterienarten (**91**. II. 790) wurde der einen der Name Bac. butyri fluoresc. gegeben. SCHENK behauptet, daſs derselbe mit dem von WINKLER u. SCHRÖTTER aus der Luft isolierten Bac. melochloros identisch sei. Vf. bestreitet die Identität. (Centr.-Bl. f. Bakter. und Parasitenk. **13**. 807—8. 15/6. [27/4.] Hohenheim.) PROSKAUER.

A. Friedrich, *Beiträge zum Verhalten der Cholerabakterien auf Nahrungs- und Genuſsmitteln.* Die Abhandlung enthält die bereits **92**. II. 925 referierten Verss. ausführlich beschrieben. (Arbb. Kais. Ges.-A. **8**. 465—89.) PROSKAUER.

Fritz Kiessling, *Ein dem Choleravibrio ähnlicher Kommabacillus.* Aus dem Schlamm der Sandwäsche des Altonaer Filtersandes konnte Vf. einen Kommabacillus isolieren, der mit dem Vibrio aquatilis (**93**. I. 542), von GÜNTHER aus Spreewasser isoliert, vielfache Ähnlichkeit zeigt und wohl als identisch mit demselben bezeichnet werden kann. Dieser Kommabacillus giebt nicht die Indolrk., ist gegen Tiere nicht pathogen, zeigt in Bouillon nur geringe Wachstumsenergie, bildet in Nährbouillon keine Kahmhaut und besitzt auch nicht die Fähigkeit, Nitrate in Nitrite umzuwandeln (daher das Fehlen der Indolrk.). Alle diese Merkmale lassen ihn sicher von dem Vibrio der Cholera unterscheiden. (Arbb. Kais. Ges.-A. **8**. 430—38.) PROSK.

Physiologische Chemie.

Maquenne, *Die Zusammensetzung des Honigtaues der Linde.* In trockenen Jahren bedecken sich häufig die Blätter mancher Bäume, namentlich der Linde, mit einem klebrigen Safte, der auch in Tropfen zu Boden fallen kann. Derselbe ist wahrscheinlich das Prod. einer Blattlaus, die dann auf den Blättern lebt. BOUSSINGAULT hat den Saft schon untersucht, aber in unvollständiger Weise, und hat darin Saccharose, Invertzucker und Dextrin gefunden. Die Verhältnisse dieses Jahres haben dem Vf. Gelegenheit gegeben, die Unters. zu wiederholen, wobei andere Resultate erhalten wurden. Um den Honigtau darzustellen, wäscht man die Blätter einfach mit W. u. konzentriert die erhaltene Fl. bis zum Sirup. Von 100 kg frischen Lindenblättern erhielt Vf. 1 kg eines braunen, stark süſs, hinterher etwas bitter schmeckenden Sirups. Wenn man aus demselben erst mit schwachem A. eine gummiartige Substanz ausfällt u. dann mit A. von 90° behandelt, so erhält man Krystalle, die für sich und auch nach Behandlung mit verd. Säuren rechtsdrehend sind u. aus

Melezitose bestehen. Neben der Melezitose kommt noch ein reduzierender Zucker vor, der wahrscheinlich gewöhnliche Glykose ist. Vf. schätzt, daſs 40% des rohen Honigtaues aus Melezitose bestehen, so daſs man in dem Honigtau eine neue und zuweilen reichliche Quelle für diesen verhältnismäſsig seltenen Zucker hat. (C. r. **117**. 127—29. [10/7.].) SACHSSE.

E. Zacharias, *Die chemische Beschaffenheit von Cytoplasma und Zellkern.* Als sichergestellt hinsichtlich der Verteilung der eiweiſsartigen Stoffe in der Zelle erscheint dem Vf. folgendes: Zellprotoplasma u. Zellkern bestehen zu einem wesentlichen Teile ihrer M. aus Stoffen, die in künstlichem Magensafte unl. sind. Zu diesen Stoffen gehört der Hauptmasse nach die Substanz der Chromatinkörper der Zellkerne (Kernnukleïn), die sich in ihren Rkk. an die Substanz der Verdauungsreste jener Teile der Lachsspermatozoen anschlieſst, aus welchen MIESCHER seine Nukleïnsäure dargestellt hat. Die sonstigen in Verdauungsflüssigkeit unl., eiweiſsartigen Bestandteile des Zellinhalts zeigen abweichende Rkk. Die Stoffe hat Vf. vorläufig unter dem Namen *Plastin* zusammengefaſst. Zellprotoplasma und Kern enthalten aufser den genannten Stoffen in Verdauungsflüssigkeit l. Eiweiſs. Reich daran zeigten sich namentlich in bestimmten, näher untersuchten Fällen die Nukleolen, während das Zellprotoplasma, namentlich in ausgewachsenen Pflanzenzellen, arm an l. Eiweiſs sein kann. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **11**. 293—307. [26/5.].) SACHSSE.

P. Pichard, *Die gröſsere Assimilierbarkeit des Salpeterstickstoffs der frisch gebildeten Nitrate.* Vf. teilt Erfahrungen mit, aus denen er schlieſst, daſs der Salpeterstickstoff besser wirkt und assimilierbarer ist, wenn er frisch entstanden ist, oder wenn er in Salzform eine Base mit einer anderen, namentlich mit Kali, austauscht. (C. r. **117**. 125—27. [10/7.*].) SACHSSE.

A. Cahn, *Die Verwendung der Peptone als Nahrungsmittel.* Als wesentlichen Unterschied zwischen dem Leim- u. Eiweiſspepton kann man das optische Verhalten anführen. Ersteres Pepton dreht fast doppelt so stark als letzteres. Unter Zuhilfenahme dieser Eigenschaft kann man feststellen, daſs das KOCHS'sche und KEMMERICH'sche Pepton nicht unbeträchtliche, aber auch nicht sehr verschiedenartige Mengen von Leimpepton enthalten. Für den Arzt ist es wichtig, zu wissen, ob er zur Ernährung von Kranken von diesen vorwiegend aus Albumosen bestehenden Präparaten Gebrauch machen kann. Die Bildung von Pepton im Magen ist, wie Verss. ergaben, nur in den seltensten Fällen unmöglich; auch im Falle des Mangels der peptischen Magenfunktionen ist man durchaus nicht gezwungen, zu den schlecht schmeckenden Peptonpräparaten zu greifen, weil der Organismus über kompensatorische Funktionen verfügt, die jenen Ausfall wohl zu decken vermögen. Albumosen oder Pepton, als solche in den Magen gebracht, werden nicht schneller resorbiert oder in den Darm übergeführt, als wenn sie erst aus Eiweiſs sich dort bilden. Von den verschiedenen Peptonen und vom Fleischpulver war bei den Vers. an einem und demselben Tiere etwa die Hälfte im Magen verschwunden. Doch ergab sich ein deutlicher Unterschied betreffs einer besonders raschen Aufsaugung und Überführung in den Darm nur zu Gunsten des Leimes, eine neue Bestätigung der alten Erfahrungsthatsache, daſs die vorwiegend aus Glutin bestehenden Speisen relative geringe Anforderungen an die Verdauungsthätigkeit des Magens stellen. Bei Peptonfütterung war der Mageninhalt viel stärker sauer befunden worden, als bei Fleichdarreichung. Die Acidität ist bei dem WITTE'schen Pepton fast doppelt so groſs, als bei Fleischpulver und steigt bei den Fleischextrakt enthaltenden Präparaten zu noch erheblicheren Werten an. Man muſs daraus schlieſsen, daſs das Pepton als solches einen stark sekretorischen Reiz auf die Magendrüsen ausübt, der durch die Extraktivstoffe noch bedeutend verstärkt wird.

Nach allen bisher mit Peptonen angestellten Versa., wie dieselben vom D vertragen werden, ergiebt sich, dafs sie Diarrhöen verursachten. Bei dem Kocai Präparat zeigt sich dieser Einfluſs, vermutlich infolge des hohen Extrakt- u. S halles, am stärksten, aber auch bei den von diesen Körpern freien Albumosenge wie dem WITTE'schen Pepton, tritt die abführende Wirkung hervor. Die Peptonpr gehören zu den die Darmperistaltik beschleunigenden Mitteln; die rasche D treibung des Inhalts durch den Darm mufs aber auf die Menge der Ätherschw säuren im Harn herabsetzend einwirken. Wenn dieselbe dennoch bei Peptonfütte ebenso hoch oder gar höher ausfällt, als bei Fleischdarreichung, so ist daraus folgern, dafs durch diese Körper die Darmfäulnis erhöht wird. Versa. lehrten, wi der That die Ausscheidung der gepaarten Säure bei Ersatz des Fleischpulvers d Pepton rapid ansteigt, um nach dem Aussetzen desselben und Darreichen frie Fleisches erst langsam, dann schnell zu fallen; ebenso verhält sich Fleischpul Von den vermeintlichen Vorteilen der Peptone hat sich mithin nach den vorlie den Versuchen am gesunden Hunde nichts bewahrheitet. Sie schmecken weniger wie Fleisch, verlassen den Magen nicht erheblich schneller, reizen ihn zur stärk Saftsekretion, bewirken Neigung zum Durchfall und machen die Darmfäulnis gröfser, wie geringer.

Was die Verwendung der Peptonpräparate für die Ernährung Kranker anbe so hält Vf. dieselben für alle Magenaffektionen mit erhaltenem guten Appetit für flüssig, weil die peptischen Funktionen des Magens dabei gar nicht leiden. Bei Affektionen, bei denen die Anregung zu stärkerer Magensaftsekretion vom Übel wird man das Pepton besser vermeiden (z. B. bei Ulcus ventriculi, bei Hyperaciditä Magengeschwüren), ebenso bei allen mit Durchfall und starker Zers. verbund Darmkrankheiten. Dagegen hat sich das Pepton bewährt bei den mit Trägheit Bewegung einhergehenden Affektionen des Intestinaltraktus, am besten zur Bekämp derjenigen Erscheinungen seitens des Magens, welche sich im Geleite der Chl und anderer Anämien, sowie bei mancherlei chronisch fieberhaften Krankheiten im Rekonvaleszensstadium akuter Krankheiten einstellen. (Berl. klin. Wchschr. 565—68. 602—6. Strafsburg.) PROSKAU

E. Hédon, *Über die Wirkungen der langsamen Zerstörung des Pankreas.* W man nach der Methode von CL. BERNARD Öl in den WIRSUNG'schen Kanal inji so wird die Pankreasdrüse beim Kaninchen vollständig zerstört. Die Folge d ist eine starke Glykosurie, welche aber nur bei stärkemehlhaltiger Nahrung au Diese Glykosurie verschwindet nach einiger Zeit von selbst, kann auch durch F halten von Stärkemehl aus der Nahrung unterdrückt werden. Bringt man d von dieser Glykosurie genesenen Kaninchen den Zuckerstich CL. BERNARD's be tritt sofort wieder Zucker im Harn auf. Bei der Autopsie solcher Tiere findet keinen Pankreas mehr, die Kaninchen können also die Zerstörung der Drüse leben. Die einfache Unterbindung des WIRSUNG'schen Kanals ruft keine Glyk hervor, führt aber auch, wie die Autopsie lehrt, nicht zur völligen Zerstörung Drüse. Demnach scheint die Pankreasdrüse beim Kaninchen nicht von so funktio Bedeutung zu sein, wie etwa beim Hunde, bei welchem durch Exstirpatio Pankreasdrüse schwere Diabetes hervorgerufen wird. Gegen diesen Schlufs s allerdings die Beobachtung von SCHIFF, welcher keine krankhaften Erscheinu bei der Injektion von Paraffin in den WIRSUNG'schen Kanal beim Hunde h rufen konnte. Die Beobachtung SCHIFF's steht indessen noch im Widerspruch den Erfahrungen CL. BERNARD's. (C. r. **117**. 238—40. 24/7.) Fro

Angelo Pugliese, *Synthetische Prozesse in fastenden Tieren.* Vf. unter wie grofs die Mengen Phenol sind, die den Körper hungernder Hunde in Fer Schwefelsäureäther verlassen. Im allgemeinen nimmt bei fastenden Hunde

Ausscheidung von Schwefelsäure infolge von hohen Phenolgaben zu. Im Harne fastender Hunde findet man immer mäfsige Mengen von Schwefelsäureäthern. Die Synthese zwischen Phenol u. Schwefelsäure ist im Hungerzustande viel geringer als bei Ernährung, diese Synthese wird durch die Eingabe von Schwefelsäure etwas begünstigt. Die Zellen des hungernden Organismus verlieren teilweise die Fähigkeit, die Synthese zwischen Phenol und Schwefelsäure zu bewirken. (Annali Chim. Farm. **17**. 281—96. 361—78.) SACHSSE.

Johannes Gad, *Einige Grundgesetze des Energieumsatzes im thätigen Muskel.* Vf. hat Verss. über die Kontraktion von Muskeln, die ein Gewicht frei haben, angestellt und den Verlauf der Längenänderung des Muskels bei konstanter Spannung durch den sich kontrahierenden Muskel selbst aufzeichnen lassen. Die so erhaltene Kurve wird als isotonisches Myogramm bezeichnet. Andererseits wurde die Spannung, die der Muskel bei der Reizung erleidet, wenn seine Kontraktion gänzlich verhindert ist, durch ein Dynamometer gemessen und die von diesem gezeichnete Kurve wieder als isometrisches Myogramm bezeichnet. Bei wechselnder Temperatur hatte die Zuckungshöhe bei gleicher Reizung ein Minimum bei 19°; bei steigender und bei sinkender Temperatur nimmt sie zu, auch in den isometrischen Verss. zeigte sich dasselbe Minimum der Spannung bei 19°. Da hier eine Gestaltveränderung des Muskels nicht eintritt, kann ein Einfluſs der Temperaturerniedrigung auf die Querelastizität die abnorme Erscheinung nicht erklären. Andererseits ist es unmöglich, daſs chemische Prozesse mit sinkender Temperatur ebenso wachsen, wie mit steigender Temperatur.

Um diese Erscheinung zu erklären, nimmt der Vf. an, daſs der Energieumsatz im thätigen Muskel an zweierlei chemische Prozesse gebunden sei. Bei dem ersten Prozeſs wird Energie aus der ursprünglichen Form chemischer Spannkraft in solche Formen umgewandelt, welche Komponenten vermehrter Längsattraktion enthalten. Bei dem zweiten Prozeſs werden Komponenten entwickelt, welche sich in bezug auf die Längsattraktion antagonistisch gegen die entsprechenden Komponenten des ersten Prozesses verhalten, also diese aufheben. Bei Temperaturerniedrigung nehmen beide chemische Prozesse ab, der zweite Prozeſs aber stärker als der erste, so daſs die Längsattraktion zunimmt; bei Temperaturerhöhung steigt die Komponente der Längsattraktion aus dem ersten Prozeſs schneller als die aus dem zweiten Prozeſs resultierende Gegenwirkung, und deshalb steigt auch bei steigender Temperatur die Kontraktion. Zur Wärmebildung verhalten sich beide Prozesse in gleicher Weise. Der erste Prozeſs wird auch durch Verstärkung des Reizes und durch Vermehrung der Widerstände gesteigert, die sich der Zusammenziehung entgegensetzen. Der zweite Prozeſs durch Erhöhung der Reizstärke und durch die Reizfolge bei Isotonie. (Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1893. 275; Naturw. Rundsch. **8**. 377—79. 29/7.) BODL.

Carl Dapper, *Über Harnsäureausscheidung beim gesunden Menschen unter verschiedenen Ernährungsverhältnissen.* Die Unterss. geschahen an zwei gesunden Menschen u. sollten die Frage behandeln, ob die Harnsäureausscheidung ein bestimmtes Verhältnis zu der Gröſse des Eiweiſsumsatzes, bezw. der N- oder Harnstoffausscheidung innehält. Die angewandte Methode war die von LUDWIG-SALKOWSKI angegebene. Bei gesunden Individuen erwies sich die absolute Harnsäureausscheidung ungemein verschieden; das Verhältnis zwischen Harnsäure und N-Umsatz schwankt bei den einzelnen Individuen und bei verschiedenem Eiweiſsgehalt der Kost in ungeheurer Breite (23,2—122,4). Beziehungen zwischen Harnsäuremenge u. Körpergewicht bestehen nicht. Die Werte pro 100 kg schwanken zwischen dem Maximum 1,829 g u. dem Minimum von 0,528 g. E. PFEIFFER's Berechnungsart ist daher nicht begründet. Einnahme von Piperazin vermag — vorübergehend — eine mäfsige Steigerung der Harnsäureelimination anzubahnen. (Berl. klin. Wchschr. **30**. 619—22. Kissingen. II. Med. Klinik in Berlin.) PROSKAUER.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Homologen des Isochinolins.* o-Cyanbenzylcyanid wird zunächst durch Einw. entweder a. des Anhydrids und Alkalisalzes einer organischen Säure oder b. eines organischen Säurechlorids und Natronlauge, sowie durch eine geeignete weitere Behandlung in Cyanalkylisocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN)=C.R\\CO—NH\end{matrix}$, übergeführt. Verfährt man nach a., so erhält man als Zwischenprodukt ein Diacidylderivat des Cyanbenzylcyanids, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN)(COR)_2\\CN\end{matrix}$, das durch Kochen mit Alkalilauge in Cyanalkylisocarbostyril übergeht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(CN)(COR)_2\\CN\end{matrix} + NaOH = C_6H_4<\begin{matrix}C(CN)=C.R\\CO—NH\end{matrix} + NaO.COR.$$

Nach Verf. b. bildet sich zunächst Cyanalkylisocumarin, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CN)=C.R\\CO—O\end{matrix}$, aus dem durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak das erforderliche Cyanalkylisocarbostyril gewonnen wird. Das nach a. u. b. gewonnene Cyanalkylisocarbostyril tauscht durch Kochen mit Säuren das CN gegen H aus, und das so erhaltene Alkylisocarbostyril, $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.R\\CO—NH\end{matrix}$, liefert schliefslich durch Reduktion (mit Zinkstaub) Alkylisochinolin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C.R\\CH—N\end{matrix}$.

Die Cyanalkylisocarbostyrile können auch direkt durch Zinkstaubdestillation in Alkylisochinoline verwandelt werden. (Patentbl. **14**. 668. DRP. 69 138. 9/9. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Tropin.* In W. verteiltes Dihydrobenzyldimethylamin wird durch Sättigen mit Salzsäure in Hydrochlordihydrobenzyldimethylamin:

$$C_6H_7.CH_2.N(CH_3)_2 + HCl = C_7H_{10}Cl.N(CH_3)_2$$

und dieses durch Erhitzen zunächst in Tropidinchlormethylat übergeführt:

$$C_7H_{10}Cl.N(CH_3)_2 = C_7H_{10}:N<\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}.$$

Dieses zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Chlormethyl und Tropidin:

$$C_7H_{10}:N<\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix} = CH_3Cl + C_7H_{10}:NCH_3.$$

Aus dem letzteren erhält man schliefslich durch Kochen mit Ätzalkalien Tropin. Das so gewonnene Tropin wird in bekannter Weise in Atropin und analoge Körper übergeführt. (Patentbl. **14**. 667. DRP. 69 090. 23/9. 91.)

J. D. Riedel, Berlin, *Darstellung von Di-p-anisylguanidin, sowie seines Benzoylderivats.* Man läfst auf eine alkoh. Lsg. molekularer Mengen von Di-p-anisylthioharnstoff (an Stelle des Di-p-phenetylthioharnstoffs im Hauptpatent) und Ammoniak frisch gefälltes Bleihydroxyd oder Quecksilberoxyd bis zur Entschwefelung einwirken:

$$CS<\begin{matrix}NHC_6H_4OCH_3\\NHC_6H_4OCH_3\end{matrix} + HgO + NH_3 = C<\begin{matrix}NHC_6H_4OCH_3\\NH\\NHC_6H_4OCH_3\end{matrix} + HgS + H_2O.$$

Das Di-p-anisylguanidin schmilzt bei 153,5°, schmeckt bitter und löst sich in etwa 2000 Teilen k. W. Eine Reihe von Salzen ist beschrieben. Mit Benzoylchlorid in molekularem Verhältnis erwärmt, bildet die Base nebenstehendes Monobenzoylderivat (F. 180,5°). Das Di-p-anisylguanidin sowie sein Benzoylderivat sind für medizinische Anwendung bestimmt. (Patentbl. **14**. 589. DRP. 68 706. 13/8. 92.; Zus.-Pat. zu 66 550. 14/5. 92. — C. **93**. I. 1000.)

$C<\begin{matrix}NHC_6H_4OCH_3\\N.COC_6H_5\\NHC_6H_4OCH_3\end{matrix}$

Schlufs der Redaktion: den 8. Aug. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. No. 9. 30. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Schönrock, *Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen.* Das 80 cm lange Polarisationsrohr wurde mittels 12 Bunsenelementen magnetisiert u. die Drehung mittels Halbschattenapparates gemessen; die Stromstärke wurde aus der abgeschiedenen Silbermenge eines Voltameters berechnet.

Die Unters. einiger organischer Fll. ergab, daſs die molekularen Drehungen von isomeren Verbb. verschieden sind, daſs also die Drehung konstitutiven Charakter besitzt. Sonstige Beziehungen ergaben sich nicht.

Ferner wurden die molekularen Drehungen einiger Quecksilbersalze und des Calciumchlorids in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt; Vf. findet so z. B. für die Drehung des Quecksilbercyanids in W. 6,9—7,7 (je nach der Konzentration), in A. 5.7—6,9, in Pyridin 6,6—7,0 und ähnlich bei anderen Salzen, und trotz dieser beträchtlichen Schwankungen erklärt Vf., daſs „das spezifische Drehungsvermögen eines Salzes vollkommen (? D. Ref.) unabhängig von der Konzentration der Lsg. und der chemischen Natur des Lösungsmittels sei". Es wird daher auch die elektrolytische Dissociation für belanglos, bezüglich des elektromagnetischen Drehungsvermögens erklärt; die Frage inwieweit dieselbe bei den äuſserst schwach dissociierten Quecksilbersalzen und bei den groſsen Konzentrationen, die angewendet wurden, überhaupt ins Spiel kommen kann, wird vom Vf. nicht erörtert.

Schliefslich ergab sich bei Mischungen von Natriumsulfat mit den Sulfaten des Mangans, Kadmiums u. Magnesiums die beobachtete Drehung gleich der Summe der Einzeldrehungen, nicht aber bei Mischungen von Chlornatrium mit Quecksilberchlorid und von Jodnatrium mit Quecksilberjodid. Wie schon aus anderen Gründen geschlossen, treten die Komponenten der beiden letzten Gemische zu einer neuen Verb. zusammen, wodurch eine beträchtliche Änderung, und zwar Vermehrung der Drehung erzeugt wird. (Z. physik. Chem. **11**. 753—86. II. Chem. Lab. Berlin.) NERNST.

Ph. A. Guye, *Über das Drehungsvermögen der Körper, die zu einer homologen Reihe gehören.* Vf. diskutiert die algebraischen Eigentümlichkeiten des kürzlich (C. r. **116**. 1378) von ihm aufgestellten allgemeinen Ausdruckes für das sogenannte „Asymmetrieprodukt". Es werden die Fälle unterschieden, daſs das Tetraeder, das die vier verschiedenen, zu einem C-Atome gehörigen Radikale enthält, wenig, und daſs es beträchtlich „deformiert" sei. Es wird das Resultat abgeleitet, daſs in einer homologen Reihe das Drehungsvermögen entweder durch ein Maximum geht, oder daſs dies nicht der Fall ist (tertium non datur! D. Ref.); für dies Ergebnis der Theorie verspricht Vf. Beweise erbringen zu können.

Als Maſs der optischen Aktivität beabsichtigt Vf., den Ausdruck:

$$\frac{\alpha}{L}\sqrt[3]{\frac{M}{d}}$$

anzuwenden; darin ist α der Drehungswinkel, L die Rohrlänge, M das Molekulargewicht und d die Dichte des Stoffes. (C. r. **116**. 1451—54.) NERNST.

G. Zambiasi, *Über den kritischen Punkt und einige Erscheinungen bei demselben.* Der Vf. fand in Verss. mit Äther, daſs die Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet, nicht konstant ist, sondern steigt, wenn das Verhältnis des ursprünglichen Volums der eingeschlossenen Fl. zum Dampfraum abnimmt. In demselben Rohre findet das Wiederauftreten des Meniskus bei derselben Temperatur statt wie das Verschwinden. (Journ. de Physique. Juni; Philos. Mag. [5.] **36**. 230—31.) Bost.

G. Zambiasi, *Der kritische Punkt und die Erscheinung des Verschwindens des Meniskus, wenn eine Flüssigkeit bei konstantem Volum erwärmt wird.* Wird eine bestimmte Masse eines Körpers in einem Raume erwärmt, der etwas kleiner ist als sein kritisches Volum, so treten nach einander auf: Verschwinden des Meniskus, Gleichheit des Druckes mit dem kritischen Druck bei der kritischen Temperatur und vollkommen gasförmiger Zustand. Zwischen dem Moment des Verschwindens des Meniskus und dem Eintritt der kritischen Temperatur ist der Körper weder ein Gas noch besteht er aus Gas neben Dampf, sondern aus einer „Lösung“ von Gas in Dampf oder Dampf in Gas. Nur wenn der Körper in einem Raume eingeschlossen ist, der seinem kritischen Volum entspricht, fällt das Verschwinden des Meniskus mit der kritischen Temperatur zusammen. (Journ. de Physique. Juni; Philos. Mag. [5.] **36**. 231—32.) Bodländer.

Friedr. Kohlrausch und **Friedr. Rose**, *Die Löslichkeit einiger schwer löslicher Körper im Wasser, beurteilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösung.* Aus der elektrischen Leitfähigkeit läſst sich die Löslichkeit schwer löslicher Verbb. weit bequemer u. genauer bestimmen, als durch Eindampfen überaus groſser Flüssigkeitsmengen. Um den Eintritt der Sättigung und die Entfernung etwaiger leichtlöslicher Verunreinigungen bequem feststellen zu können, wird das Pulver der zu untersuchenden Substanz mit W. geschüttelt, die Leitfähigkeit bestimmt, die Lsg. durch frisches W. ersetzt, wieder geschüttelt und die Leitfähigkeit bestimmt, bis wiederholt derselbe Endwert des Leitungsvermögens erhalten wird. Das Leitungsvermögen des W. wurde in Abzug gebracht. Die Beobachtungen erfolgten zwischen 2 und 42°, die Umrechnung des Leitungsvermögens auf mg-Äquivalente im L. erfolgte vorläufig durch Division von K_{18} durch 100. Der wirkliche Quotient ist bei den meisten Substanzen zwischen 95° und 112°. Es ergaben sich aus den Versuchen folgende angenäherte Sättigungsgehalte bei 18°.

Formel.	1 l enthält bei 18° Milligr.-Äquiv.	Milligramm.	Temperatur Koeff. a.	Formel.	1 l enthält bei 18° Milligr.-Äquiv.	Milligramm.	Temperatur
AgCl	0,0117	1,7	0,052	$^1/_2BaC_2O_4$	0,66	74	0
AgBr	0,002	0,4	(0,023)	$^1/_2SrC_2O_4$	0,51	45	0
AgJ	0,0006	0,1	—	$^1/_2CaC_2O_4$	0,092	5,9	0
HgCl	0,013	3,1	0,049	$^1/_2BaCO_3$	0,24	24	0
$^1/_2HgJ_2$	0,002	0,5	—	$^1/_2SrCO_3$	0,15	11	0
CuJ	0,04?	8?	—	$^1/_2CaCO_3$ Kalkspat	0,26	13	0
CuSCN	0,004?	0,5?	—	$^1/_2CaCO_3$ Aragonit	0,30	15	0
$^1/_2CaF_2$	0,35	14	0,007	$^1/_2PbCO_3$	(0,025)	(3)	0
$^1/_2BaSO_4$ gefällter	0,022	2,6	0,018	$^1/_2Ag_2CrO_4$	0,17	28	0
$^1/_2BaSO_4$ Schwersp.	0,025	2,9	0,017	$^1/_2BaCrO_4$	0,030	3,8	0
$^1/_2SrSO_4$	1,16	107	0,000	$^1/_2PbCrO_4$	0,001	0,2	
$^1/_2CaSO_4 + H_2O$	30,5	2070	0,003	$^1/_2MgO_2H_2$	0,41	9	0
$^1/_2PbSO_4$	0,30	46	0,007				

Die Sättigungsmenge ändert sich mit der Temperatur nach der Gleichung:

$$p_t = p_{18} [1 + a(t - 18)].$$

Die Werte von a sind in der Tabelle mitgeteilt. Die Löslichkeit der unter- ten Körper nimmt also mit der Temperatur zu. Die genaue Löslichkeit bei 18° ir AgCl 1,52, für $BaSO_4$ 2,29 mg im Liter. (Math. natw. Mitt. Berlin. 1893. -84. [18/5.*] Strafsburg.) BODLÄNDER.

J. Bredig, *Die Dissociation des Wassers,* Von ARRHENIUS wurde berechnet, die Dissociationskonstante K des Anilins das 28500fache derjenigen des reinen W. gt; durch Unters. der Leitfähigkeit von möglichst gut gereinigtem Anilin in wss. bestimmt Vf. jene Gröfse zu:

$$K = 11 \times 10^{-9},$$

us sich die Dissociationskonstante des W. zu 39×10^{-14} berechnet. Es ergiebt so, dafs in 1 l W. $0{,}6 \times 10^{-6}$ g-Äquivalente freier Wasserstoff- und Hydroxyl- vorhanden sind, was in guter Übereinstimmung mit anderweitigen Ergebnissen (s. 1002) sich befindet. (Z. physik. Chem. **11**. 829—31. Physik. chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Angelo Battelli, *Über den Zustand der Materie beim kritischen Punkte.* Vf. ine Reihe von Verss. mit geschlossenen Röhrchen angestellt, die mit Ä. beschickt n Luftbade allmählich erwärmt wurden; er findet, dafs der Punkt, bei dem leniskus verschwindet, nicht genau mit dem der Nebelbildung zusammenfällt; e liegt höher, letztere niedriger als der kritischen Temperatur entspricht, und um so tiefer, je mehr Substanz das Röhrchen enthält.

Vf. erklärt ferner den kritischen Punkt als denjenigen, bei welchem die Kohäsion zwischen den „flüssigen Molekülen" so vermindert ist, dafs sie jeden beliebigen Raum zu füllen vermögen; oberhalb desselben sollen die „flüssigen Moleküle" fortfahren zu dampfen, d. h. sich in die des gesättigten Dampfes zu zerteilen, und zwar um mehr, je höher man die Temperatur steigert. (Die grundlegenden Unterss. VAN DER WAALS über die kritischen Erscheinungen scheinen dem Vf. entgangen zu sein. Ref.) (Ann. Chim. Phys. [6.] **29**. 400—32. Juli.) NERNST.

W. Kuriloff, *Der Dissociationsdruck als Erkennungszeichen der Individualität chemischer Verbindungen.* Dem flüssigen Körper, den DIVERS bei der Absorption von NH_3 durch NH_4NO_3 erhielt, giebt TROOST, und bei Wiederholung seiner Verss. RAOULT die Formel $2NH_4NO_3 + 3NH_3$. Vf. untersucht diesen Körper zuerst dahin, ob er überhaupt einen konstanten Dissociationsdruck besitzt, um ihn auf die Anwendbarkeit des DEBRAY-ISAMBERT'schen Prinzips zu prüfen. In Hauptteil des ganz aus Glas konstruierten Apparates, eine Glaskugel, wird mit des salpeters. Ammon eingeschmolzen. Die Kugel besitzt durch mit Glas- n verschliefsbare Wasserröhren Abzweigungen zu einem Hg-Manometer, einem Gasometer mit Aspiratorvorrichtung u. einer GEISSLER'schen Pumpe. Das NH_3 wird vorher dargestellter DIVERS'scher Fl. entwickelt und tritt so ganz trocken in Gasometer und von hier aus mit dem Nitrat in Berührung; dieses stellt nach ung unter $1^1/_2$ Atmosphären Druck eine homogene Fl. dar. Infolge von Druck- derung im Gasometer beginnt dieselbe zu sieden; nach Erreichung des Gleich- tes in den Grenzen von $^1/_{10}$ mm (Schütteln der Kugel erforderlich) wird der ng wiederholt und unter Vermerk der jeweilig im Nitrat hinterbleibenden NH_3- der Druck notiert. Die Unters. wird ausgeführt bei 0° u. 10,5°, und werden sultate in Tabellen niedergelegt und graphisch anschaulich gemacht, indem weilig im Nitrat enthaltene freie NH_3 (in $^1/_{100}$ Mol.) auf der Abszisse, der zu- ge Druck auf der Ordinate abgetragen wird. Der Dissociationsdruck sinkt

fortlaufend von 1033 mm (für 0°) entspr. 3,25 Mol. freiem NH_3 auf 336 mm, entspr. 1,5 Mol. NH_3. Hierbei bleibt der Kugelinhalt flüssig. Bei 1,33 NH_3 steigt der Druck auf 364 mm, um bis zu 0,4 NH_3 konstant zu bleiben; in dieser Phase geht die Ausscheidung von NH_4NO_3 vor sich; mit dem Verschwinden jeglichen flüssigen Anteils beginnt der Druck wieder zu fallen. Für 10,5° liegen die Kniee der Kurve unter sonst gleichen Erscheinungen bei 1,73, resp. 0,44 NH_3. Das Verhalten bei konstantem Druck ist das einer gesättigten Lsg. mit 1,6 Mol. NH_3 bei 0°, 1,71 Mol. NH_3 bei 10,5°, annähernd $2NH_4NO_3 + 3NH_3$ entsprechend. Weiterhin wiederholt Vf. die Verss. Roozeboom's mit einer Lsg. von NH_3 in NH_4Br. Er untersucht die Lsg. bei 0°, und zwar als Fl. und nach vorhergehendem Erstarren bei —12°. Die Kurven zeigen im allgemeinen denselben Charakter, wie die obigen bei gleichem äußerlichen Verhalten des Kugelinhalts. Das scharfe Knie tritt jedoch hier für 1,02—0,94 Mol. NH_3 auf 1 Mol. NH_4Br auf, und verläuft die Kurve dann bis zu 0,09 NH_3 parallel der Abszisse; in dem in dieser Phase sich ausscheidenden Salz sieht Vf. daher die chemische Verb. NH_4BrNH_3. Beim Operieren mit vorher erstarrter Lsg. liegt die Kurve anfangs tiefer, nimmt alsdann den gleichen Verlauf u. fällt endlich mit der anderen zusammen. Vf. ging aus von der Verb. $NH_4Br.3NH_3$, deren F. nach Troost u. Roozeboom bei 6°, resp. 8° liegt; bei ersterer Anordnung lag also eine überkaltete Lsg. vor, die zu gleicher Zeit die Eigentümlichkeit einer bestimmten chemischen Verb. an sich trägt. Infolge Abwesenheit des konstanten Dissociationsdruckes ist also derart flüssigen Systemen der Chemismus noch nicht abzusprechen. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 170—92. [8/4.*] Chem. Lab. der St. Petersb. Univ.) Wihtol.

D. Konowaloff, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen* (Forts.). Wie in seiner ersten Abhandlung (**93**. I. 505), untersucht Vf. wasserfreie Lsgg. von Aminen u. 0,2%igen Säuren, und zwar hier *Essigsäure + Anilin* u. *Essigsäure + Dimethylanilin*, unter bedeutendem Überschuß an Säure. Temperatur 21°. Die Resultate sind in Tabellen niedergelegt. Die Beobachtung ist auch hier, daß bei geringem Überschuß des Lösungsmittels, doch bei noch nicht unendlicher Verdünnung die Leitfähigkeit verschwindend gering wird. So leitet eine Lsg. von Dimethylanilin + Essigs. mit dem Gehalt von unter 20% Essigs. einige 1000-mal schlechter als eine solche mit 20% Amin. Die Erscheinung ist also mit der Theorie der Dissociation nicht im Einklang. Je größer ferner die Diffusion im Molekulargewicht und Molekularvolum zweier eine Lösung bildenden Fl. ist, um so unsymmetrischer verläuft die Kurve der Leitfähigkeit (in Abh. vom Prozentgehalt), und um so mehr liegt sie nach der Seite der Lsg., in der die Fl. mit geringerem Molekulargewicht u. Volum vorwaltet. Für Anilin + Essigsäure entspricht das Maximum des Zuwachses der Leitfähigkeit (berechnet auf 1% Anilin) und das Maximum der molekularen Leitfähigkeit dem Gehalt von 7,75 Tln., resp. 15 Tln. Säure auf 1 Tl. Anilin, Verhältnisse, die sich annähernd durch die Formeln $C_6H_5NH_2 + 12C_2H_4O_2$ u. $C_6H_5NH_2 + 24C_2H_4O_2$ ausdrücken lassen. Wie schon in der ersten Abhandlung angedeutet, ist die Leitfähigkeit auf Erscheinungen chemischer Vereinigungen zw. gel. Leiter und überschüssigem Lösungsmittel zurückzuführen. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 192—201. [13/4.] Chem. Lab. der St. Petersb. Univ.) Wihtol.

A. L. Potilitzin, *Zur Frage von den übersättigten Lösungen*. Indem Vf. einige gegen seine frühere Abhandlung (S. 185) erhobene Einwände widerlegt, zeigt er, daß der Gips, $CaSO_4 + 2H_2O$, unter gewissen Bedingungen ein Hydrat, $2(CaSO_4).H_2O$, bildet, welches je nach der Darst. verschiedenes Verhalten und verschiedene Beständigkeit offenbart. Auch eine Reihe von im Laboratorium des Vfs. angestellten kalorimetrischen Verss. zeigt, daß nicht alles Hydratwasser gleich fest gebunden, u. die Anordnung $2(CaSO_4).H_2O + 3H_2O$ anzunehmen ist. Die übersättigte Lsg. von

Gips ist also ein Gemenge verschiedener Hydrate oder Varietäten des Calciumsulfats. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 201—7. [13/5.] Warschau. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Anorganische Chemie.

R. Ernst, *Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Verbrennung von Kohle in der Luft*. In einer Sonderschrift erörtert A. NAUMANN (1881) die bedeutenden Wärmeverluste bei Anwendung von festen Brennstoffen und der üblichen Heizverfahren. Ob sich bei der Verbrennung von Kohle in Luft zuerst Kohlenoxyd oder sofort Kohlendioxyd bildet, war noch nicht entschieden, indem verschiedene Forscher zu verschiedenen Resultaten kamen. HEMPEL folgerte (1891) z. B. aus den Analysen der Heizgase eines neuen Generatorgasofens nach SIEMENS, daſs die Bildung von CO_2 oder CO lediglich eine Funktion der Temperatur wäre, indem bei hoher Temperatur Kohlenoxyd und bei niederer Temperatur Kohlendioxyd sich bilde.

Das vom Vf. zur Aufklärung der Frage angewandte Versuchsverfahren bestand darin, daſs durch eine erhitzte Röhre (Porzellanrohr), in der sich Kohle (gewöhnliche Heizkoks) befand, trockene Luft geleitet u. die Verbrennungsgase untersucht wurden. Bei verschiedenen Versuchsreihen blieb teils die Länge der Kohleschicht bei Änderung der Schnelligkeit der durchgeleiteten Luft und der Temperatur, teils die Temperatur dieselbe, und wurden dann die Länge der Kohlenschicht und die Schnelligkeit verschieden gewählt. Als Öfen dienten teils gewöhnliche Verbrennungsöfen (35 Gasflammen), teils ein Fletcherofen. Die Temperaturen wurden mit dem thermoelektrischen Pyrometer von LE CHATELIER (**87**. 398) gemessen. Das Auffangen der Verbrennungsgase geschah teils über W., teils über Quecksilber, u. zwar bei den letzten 11 Versuchen unter Benutzung der abgeänderten WINKLER-HEMPEL'schen Gasbüretten mit zwei Glashähnen. Letztere Büretten, deren Anwendung Vf. an der Hand einer Zeichnung genau erklärt, ermöglichen, die zu untersuchenden Gase gleich in den Büretten aufzufangen, die bei den Analysen verwendet werden sollen. Letztere geschahen im wesentlichen nach den gasanalytischen Methoden von W. HEMPEL.

Die einzelnen Versuchsergebnisse sind vom Vf. in einer Tabelle zusammengestellt, und ergeben sich hieraus folgende Schluſsfolgerungen:

Innerhalb der eingehaltenen Grenzen der verschiedenen Länge der Kohleschicht und der verschiedenen Geschwindigkeit der zugeleiteten Luft ist bei gleicher Temperatur die längere oder kürzere Berührung der Luft kaum von Belang, u. scheinen die Ergebnisse fast ausschlieſslich von der Temperatur abzuhängen.

Der Anfang der Bildung von Kohlendioxyd liegt bei ungefähr 400°, wobei aber schon geringe Mengen von Kohlenoxyd entstehen. Die Bildung von CO_2 erreicht bei 700° mit fast 20% das Maximum, und entstehen hierbei immer noch nur geringe Mengen von CO, während der Sauerstoff vollständig verbraucht wird. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich allmählich immer mehr Kohlenoxyd und weniger Kohlendioxyd, bis bei 995° nur noch CO und der Stickstoff der Luft auftreten. Wie schon bei niedrigeren Temperaturen findet sich auch kein Sauerstoff. Hiernach ist für die Bildung von Kohlenoxyd hauptsächlich die Temperatur maſsgebend, und ist dieses Gas bei gegen 1000° das alleinige Oxydationsprod. der Kohle.

Für die Generatorgasbereitung folgt hieraus, daſs eine Temperatur von etwa 1000° ausreichen würde, um die unerwünschte Beimengung von CO_2 möglichst zu vermeiden. Es entsteht bei 995° nicht erst CO_2, das dann zu CO reduziert würde, und muſs daher bei einer rationellen Heizung zur Erzielung hoher Temperaturen die zur vollständigen Verbrennung nötige Luft nicht direkt den Kohlen zugeführt werden, sondern nur so viel, als zur reichlichen Bildung von CO erforderlich ist. Die Tem-

peratur im Verbrennungsraum mufs 995° betragen, und die an CO reichem Abgase müssen wieder zur Verbrennung zu CO_2 mit frischer Luft versehen werden.

Dafs glühende Kohlen bei ca. 700° ohne Flamme, bei ca. 1000° mit Flamme brennen, ist nun auch genügend erklärt, indem in letzterem Falle das gebildete Kohlenoxyd bei hinreichendem Luftzutritt zu CO_2 verbrennt. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 31—45. 16/6. Giessen. Univ.-Lab. von Prof. NAUMANN.) WACHTER.

W. Borchers, *Bemerkung zu Moissan's Versuchen, betreffend die Reduktion von Metalloxyden.* Vf. weist darauf hin, dafs es keineswegs MOISSAN zuerst gelungen sei, für unreduzierbar gehaltene Metalloxyde zu reduzieren, dafs er selbst vielmehr in seiner Metallurgie (Braunschweig 1891, HARALD BRUHN) schon nachgewiesen habe, dafs jedes Metalloxyd bei genügend hoher Temperatur durch Kohlenstoff reduzierbar ist. (Stahl u. Eisen **13**. 561.) MUHLERT.

A. L. Potilitzin, *Über das Semihydrat des Calciumsulfats.* Dasselbe ist zuerst von HOPPE-SEYLER durch Erhitzen von Gipslsg. im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° erhalten, ist jedoch auch auf trockenem Wege darstellbar durch unvollständiges Entwässern von Gips oder durch Hinzutretenlassen von H_2S zu vollständig entwässertem $CaSO_4$. Beim Erhitzen von frisch bereitetem $CaSO_4 + 2H_2O$ (oder wasserhaltigem Gips) an der Luft bis zur Gewichtskonstanz verliert dasselbe 15,6% H_2O, entsprechend dem Vorgang $2(CaSO_4.2H_2O)—3H_2O$. Ungefähr dasselbe Resultat erhält Vf. beim Erhitzen auf 98—98,5°. Aus bei 130°, 150°, 170° vollständig entwässertem Sulfat bildet sich an der Luft dasselbe Hydrat $2CaSO_4.H_2O$, das recht beständig ist, unter der Glocke mit W. aber mehr oder weniger langsam in das Dihydrat übergeht. Bei der Bildung von $2CaSO_4.4H_2O$ aus wasserfreiem $CaSO_4$ werden 9,300 cal. frei; bei der Bildung desselben aus $2CaSO_4.H_2O$ aber nur 6,100. Das Semihydrat, erhalten aus bei verschiedener Temperatur entwässertem Gips, besitzt verschiedene Fähigkeit zur Aufnahme von $3H_2O$, betr. wessen Vf. weitere Ausführungen in Aussicht stellt. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 207—10. [13/5.] Warschau. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Jul. M. Weeren, *Neue Atomgewichtsbestimmung des Mangans.* Vf. hat aufs neue das Atomgewicht des Mn bestimmt, worüber bisher noch ziemlich schwankende Angaben vorlagen. Die eine von ihm angewandte Methode besteht in der Überführung von Oxydul in Sul at. Das Oxydul wurde in der Weise gewonnen, dafs zunächst aus einer Lsg. von reinem Sulfat durch hochgespannten elektrischen Strom Superoxyd ausgeschieden wurde, dieses durch Glühen zunächst in Oxyduloxyd übergeführt und weiter im H-Strome zu Oxydul reduziert wurde. Da dasselbe H okkludiert, wurde es noch eine Weile im N-Strome geglüht und darin erkalten gelassen. Das so erhaltene Manganoxydul war zeisiggrün und nicht hygroskopisch. Die unter allen Vorsichtsmafsregeln ausgeführte Überführung in Sulfat ergab als Mittelwert für das Atomgewicht des Mn 54,883 (in der Luft). Die zweite Methode beruht darauf, wasserfreies Sulfat durch Glühen im trockenen H_2S-Strom in Sulfid überzuführen und aus der Gewichtsabnahme das Atomgewicht zu berechnen. Im Mittel wurde so die Zahl 54,876 (in der Luft) erhalten. (Inaug.-Diss. Halle 1890; Stahl u. Eisen **13**. 559—61.) MUHLERT.

Edgar F. Smith und **Herman L. Dieck**, *Ein krystallisiertes Chromwolframat.* Durch Schmelzen eines Gemisches äquivalenter Mengen Kaliumbichromat u. Wolframs. bis zum Aufhören der Gasentwicklung und Ausziehen der Schmelze nach einander durch W., Natronlauge, NH_3 und W. wurde ein braunes Pulver erhalten, das sich u. Mkr. als ein Gemisch brauner und grüner Krystalle erwies, die beide dem rhombischen System anzugehören schienen. Behandlung mit Königsw. entfernte die grünen Krystalle, ohne die braunen anzugreifen. Zu deren Analyse wurden sie im Wasser-

stoffstrome geglüht, durch Königsw. in Lsg. gebracht, mit NH_3 gefällt und der Nd. so lange auf gleiche Weise behandelt, bis er von Wolfram frei wurde. In einer anderen Analyse erfolgte das Aufschliefsen der Substanz durch Soda und Salpeter, Aufnehmen der Schm. mit W. und Eindampfen mit HCl, um die Wolframs. unl. zu machen. Übereinstimmend führten beide Analysen zu der Formel $Cr_2O_3 \cdot 5WO_3$. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 151—53. Univ. of Pennsylvania.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

Edward R. Squibb, *Absoluter Alkohol.* Der Vf. hat 1844 eine Versuchsreihe beschrieben, durch welche es ihm gelungen war, reinen Alkohol so weit von W. zu befreien, dafs $D^{15,6}_{15,6}$ desselben 0,79350 betrug, während die Grundlage der üblichen Tabellen ein A. von $D^{15,6}_{15,6}$ 0,79380 ist. Da Verss. des Vfs. ergaben, dafs eine Beimengung von 0,1% W. D. des A. um 0,000338 erhöht, so folgt, dafs der von MENDELEJEFF und anderen als Ausgangsmaterial gewählte A. nicht wasserfrei war, sondern etwa 1% W. enthalten haben mufs. Die starke Entwässerung war durch Schütteln des A. mit gebranntem Kalk u. nachfolgende Destillation erreicht worden. Da hierbei der Zutritt feuchter Luft nicht ausgeschlossen worden war, hoffte der Vf. zu einem Präparat von noch geringerem D. zu gelangen, wenn nur getrocknete Luft zum A. Zutritt hatte. Die Versuche ergaben aber trotz mehrfacher scheinbarer Verbesserung der Versuchsbedingungen Destillate von $D^{15,6}_{15,6}$. 0,793562 oder von höherem D. Die Reinigung war also nicht bis zu dem Grade wie in den früheren Versuche gelungen. Die Bestimmungen von D. erfolgten in einem Pyknometer von 500 ccm Inhalt. Eine Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum oder eine Tarierung der Gefäfse durch solche von gleichem Rauminhalt war nicht vorgenommen worden. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 126—40. New-York Section. [2/6.*].) BODLÄNDER.

Walter Lippert, *Über die Zersetzung der Äther durch Wasserstoffsäuren.* Das Verhalten der in organischen Verbb. vorhandenen Atomgruppen oder Radikale hängt bekanntlich sehr wesentlich von ihrer Zusammensetzung und jener der mit ihnen verbundenen Stoffe ab. In dieser Richtung studierte Vf. die Spaltung der aus Sauerstoff u. je zwei oder mehr organischen Radikalen bestehenden Verbb. durch trockene Halogenwasserstoffsäuren. Hinsichtlich der zusammengesetzten Äther wurde gefunden (BERTHELOT, LAUTEMANN, J. M. CRAFTS, GAL) und von GAL der Satz aufgestellt, dafs alle zusammengesetzten Äther durch Bromwasserstoff glatt zur Säure und zu der Bromverb. des Alkoholradikals gespalten werden. Über das Verhalten der Wasserstoffsäuren den einfachen und den gemischten Äthern gegenüber findet sich eine gröfsere Arbeit von R. D. SILVA (1878).

Zur Ausführung der Verss. wurde der betreffende Äther (5—10 g) in einer einseitig zugeschmolzenen dickwandigen Röhre mit trockenem Halogenwasserstoff (Einleiten in gleichmäfsigem Strome) gesättigt, das Gewicht des aufgenommenen Halogenwasserstoffs festgestellt, die Röhre zugeschmolzen, im Wasserbade längere Zeit erwärmt und das Einleiten, wenn nötig, wiederholt.

Die Einw. des Jodwasserstoffs war in allen Fällen energischer als die des Bromwasserstoffes.

Die Darst. der Äther geschah durchgehends nach der WILLIAMSON'schen Methode durch Einw. von Alkaloïden auf die Natrium- oder Kaliumalkoholate. Hierbei sind, besonders bei Äthern mit hohen Kohlenstoffradikalen, folgende Bedingungen einzuhalten: Die sekundären, sowie die höheren primären müssen stets als Natriumalkoholate in entalkoholisiertem Zustande in Anwendung gebracht werden. Primäre Alkohole lösen Natrium leichter als sekundäre und tertiäre. In Form der letzteren haftet

Natrium mit so geringer Affinität, daſs sich Äther mit tertiären Kohlenstoffradikalen nicht darstellen lieſsen. Infolge der Unbeständigkeit der tertiären Verbb. gelang es auch nicht, das Trimethylcarbinoljodid an das Pyridin zu binden.

Die Halogenverbb., stets primärer Natur, waren in den niederen Reihen Jodide, in den höheren Bromide, und war es bei ihrer Einw. auf das Natriumalkoholat von hoher Bedeutung, daſs die Temperatur nicht die ihrer Siedepunkte überstieg.

Es wurden an Äthern neu dargestellt: 1. *Propylallyläther*, $CH_3.CH_2.CH_2—O—CH_2.CH:CH_2$ (K. 90—91°; D^0. 0,8004; D^{20}. 0,787; wasserhelle, unangenehm riechende, die Augen zu Thränen reizende Fl.). — 2. *Isopropylallyläther*, $(CH_3)_2CH—O—CH_2.CH:CH_2$ (K. 82—83° bei 730 mm, Geruch der isomeren Verb. sehr ähnlich, nur etwas schwächer, D^0. 0,7905; D^{20}. 0,7764). — 3. *Dimethyläthylenäther*, $CH_3O.CH_2—CH_2.OCH_3$ (K. 82—83° bei 713 mm; D^0. 0,8914; D^{20}. 0,8732, farbl., stark ätherisch riechende Fl.), aus Jodmethyl und Dinatriumglykolat; letzteres durch Verdrängen des Äthylalkohols aus Natriumäthylalkoholat mittels Glykol hergestellt. — 4. *Dipropyläthylenäther*, $C_3H_7O.CH_2—CH_2.OC_3H_7$ (K. 159—160° bei 724 mm; D^0. 0,8486; D^{20}. 0,8389, sehr angenehm riechende Fl.). — 5. *Diisobutyläthylenäther*, $C_4H_9O.CH_2—CH_2.OC_4H_9$ (K. 181° bei 733 mm; D^0. 0,8349; D^{20}. 0,8245; von angenehmem Geruch).

Zur Bestimmung der Dampfdichten der Dialkyläthylenäther und einiger ihrer Dampftensionen bei verschiedenen Temperaturen benutzte Vf. einen Apparat (vom Universitätsmechaniker Eugen Albrecht in Tübingen zu beziehen), welchen Lothar Meyer nach dem von A. W. Hofmann modifizierten Prinzipe Gay Lussac's so konstruieren lieſs, daſs eine und dieselbe Substanz bei verschiedenen Temperaturen und unter einem von wenigen Millimetern bis zu zwei Atmosphären veränderlichen Drucke untersucht werden kann. Der Apparat ist vom Vf. gezeichnet u. beschrieben.

Die innerhalb 10—100° beobachteten Dampftensionen sind in ein Koordinatensystem eingetragen, u. ergiebt sich aus den Kurven, wie die Tensionen der Dialkyläthylenäther mit dem Wachsen des Kohlenstoffs beträchtlich abnehmen.

Aus der Unters. der Prodd. der Einw. der Halogenwasserstoffsäuren ergiebt sich folgende tabellarische Übersicht der Äther und ihrer Umsetzungsprodukte.

a. *Einwertige Äther.*

Äther.	Halogen.	Hydroxyl.
$C_2H_5—O—CH(CH_3)_2$ Äthylisopropyläther	C_2H_5J	$(CH_3)_2CHOH$
$C_2H_5—O—CH_2.CH(CH_3)_2$ Äthylisobutyläther	C_2H_5J	$(CH_3)_2CH.CH_2OH$
$CH_2=CH—CH_2—O—C_3H_7$ Allylpropyläther	$CH_2=CH—CH_2J$	$CH_3.CH_2.CH_2OH$
$CH_2=CH—CH_2—O—CH(CH_3)_2$ Allylisopropyläther	$CH_2=CH—CH_2J$	$(CH_3)_2CHOH$
b. *Einwertige Äther mit isomeren Radikalen*:		
$CH_3.CH_2.CH_2—O—CH(CH_3)_2$ Propylisopropyläther	$(CH_3)_2CHJ$ Isopropyljodid	$CH_3.CH_2.CH_2OH$ Norm.-Propylalk.
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2—O—CH_2.CH(CH_3)_2$ Normalbutylisobutyläther	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J$ Normalbutyljodid	$(CH_3)_2CHCH_2OH$ Isobutylalkohol
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2—O—CH=(CH_3)(C_2H_5)$ Normalbutylsekundärbutyläther	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J$ Normalbutyljodid	$(C_2H_5)(CH_3)CHOH$ Sek. Butylalkohol
$(C_2H_5)(CH_3)CH—O—CH_2CH(CH_3)_2$ Sekundärbutylisobutyläther	$(C_2H_5)(CH_3)CHJ$ Sek. Butyljodid	$(CH_3)_2CHCH_2OH$ Isobutylalkohol

Äther.	Halogen.	Hydroxyl.
c. *Zweiwertige Äther.*		
$CH_2(OCH_3)_2$ Methylendimethyläther	$2CH_3J$	HCOH
$CH_2(OC_2H_5)_2$ Methylendiäthyläther	$2C_2H_5J$	HCOH
$CH_2(OC_3H_7)_2$ Methylendipropyläther	$2C_3H_7J$	HCOH
$CH_2(OC_5H_{11})_2$ Methylendiamyläther	$2C_5H_{11}J$	HCOH
$CH_3CH(OC_2H_5)$ Acetal	$2C_2H_5J$	CH_3COH
$C_2H_4(OCH_3)_2$ Dimethyläthylenglykoläther	$2CH_3J$	$C_2H_4(OH)_2$
$C_2H_4(OC_2H_5)_2$ Diäthyläthylenglykoläther	$2C_2H_5J$	$C_2H_4(OH)_2$
$C_2H_4(OC_3H_7)_2$ Dipropyläthylenglykoläther	$2C_3H_7J$	$C_2H_4(OH)_2$
$C_2H_4(OC_4H_9)_2$ Diisobutyläthylenglykoläther.	$2C_4H_9J$	$C_2H_4(OH)_2$
d. *Dreiwertige Äther*:		
$CH(OC_2H_5)_3$ Triäthylorthoameisensäureäther	$3C_2H_5J$	HCOOH
$CH(OC_3H_7)_3$ Tripropylorthoameisensäureäther	$3C_3H_7J$	HCOOH
$C_3H_5(OC_2H_5)_3$ Triäthylglycerinäther	$3C_2H_5J$	$C_3H_5(OH)_3$

Hieraus ergiebt sich, dafs der von SILVA aufgestellte Satz bestätigt wird, dafs aber nicht blofs die in den Radikalen befindliche Anzahl der Kohlenstoffatome, sondern auch die der Wassersoffatome mafsgebend ist. Der demnach abgeänderte Satz lautet:

„Wird ein gemischter Äther durch einen Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloid gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleineren von beiden Radikalen." „Bei den zwei- und dreiwertigen Äthern findet die Spaltung in dem Sinne statt, dafs das Halogen sich stets mit den einwertigen Radikalen verbindet."

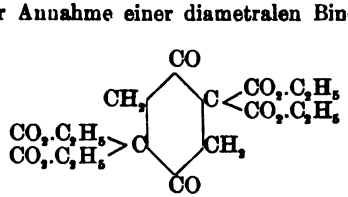
Die Zersetzung der Äther ist bei geringer Anzahl der Kohlenstoffatome in den Radikalen leicht und quantitativ und wird mit der Zunahme der Anzahl jener schwerer und unvollkommener.

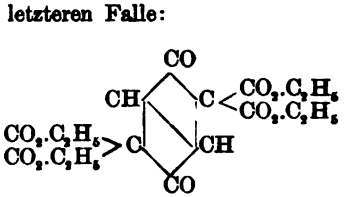
Für Äther mit isomeren Radikalen ergiebt sich der Satz: „Wirkt HJ auf einen gemischten Äther ein, dessen Radikale einander isomer sind, so verbindet sich das Halogen mit demjenigen Radikal, welches sich von dem normalen KW.-stoff ableiten läfst. Lassen sich beide Radikale von demselben KW-stoff ableiten, so geht, so weit die bisherigen Beobachtungen reichen, das Halogen an dasjenige, welches die primäre Struktur besitzt."

Eine Ausnahme macht der Propylisopropyläther, bei welchem das Halogen an das sekundäre Radikal Isopropyl tritt. (LIEBIG's Ann. **276**. 148—99. 4/7. [18/4.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

N. Kischner, *Untersuchung einiger Derivate des Succinylbernsteinsäureesters.* Um die Identität von Hexahydrobenzol und Hexamethylen zu erweisen, behandelt Vf. *Succinylbernsteinsäureester*, sowie *Diketohexamethylen* und *Paradiamidohexamethylen* mit rauchender HJ, ohne jedoch C_6H_{12} zu erhalten. Beim Behandeln von

Diketohexamethylen mit PCl_5 in $CHCl_3$-Lsg. unter Erkalten erhält er *Diketohexamethylentetrachlorid* (in prismatischen Krystallen mit dem F. 125,5°) neben *Paradichlorbenzol*. Die Entstehung des letzteren erklärt Vf. dadurch, daſs sich aus dem Tetrachlorid durch Austritt von 2HCl Dihydroparadichlorbenzol bildet, welches bei seiner Unbeständigkeit durch den O der Luft zu Paradichlorbenzol oxydiert wird. Der zweite Teil der Arbeit handelt über die substituierten Derivate des *Succinylbernsteinsäure-* und des *Chinonhydrodicarbonsäureesters*. Vf. kocht das Na-Derivat des ersteren mit Chlorkohlensäureester; es wird das Na durch die Carbäthoxylgruppe ersetzt, und scheidet sich das Produkt nach gehöriger Reinigung aus A. in wohlcharakterist., farblosen Krystallen aus (F. 127°), für welche die Analyse die Formel $C_{12}H_{14}O_6(CO_2C_2H_5)_2$ ergiebt. Leicht lösl. in $CHCl_3$, zwl. in k. A., bedeutend leichter l. in h. A. — Die alkoh. Lsg. färbt nicht Eisensalze, fluoresziert nicht, ist unl. in wss. Alkali. Durch Kochen mit alkoh. NH_3 oder mit Na-Äthylat wird aus vorliegendem Körper die Carbäthoxylgruppe wieder abgespalten unter Bildung von Succinylbernsteinsäureester, resp. des Na-Derivates, durch Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. — unter Bildung des *Pyrazolderivates*, gelber, in Alkali rosenrot l. Krystalle. Beim Kochen mit Br in CS_2-Lsg. werden 2 Atome H abgespalten, so daſs das *Carbäthoxylderivat* des *Chinonhydrodicarbonsäureesters* entsteht. Der Verlauf beim Behandeln des Na-Derivates letzteren Esters mit Chlorkohlensäureester entspricht ganz dem oben beschriebenen; es entsteht letztgenanntes Derivat mit dem F. 129°, das in allen übrigen Eigenschaften dem obigen analog ist. Vf. geht nach allem von seiner früheren Ansicht ab und hält die betreffenden Derivate für *Tetracarbonsäureester*, unter Annahme einer diametralen Bindung im letzteren Falle:





(J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 125—32. 13/1. [4/3.*] Moskau. Univ.-Lab.) WIHTOL.

C. Liebermann, *Über Additionen von Natriumalkylat*. Ungesättigte *Malonsäureester* der Formel $>C:C(COOH)_2$ nehmen in äth. Lsg. unmittelbar Natriummethylat auf, z. B. $C_6H_5.CH:C(COOR)_2 + NaOC_2H_5 = C_6H_5.CH(OC_2H_5).CNa(COOR)_2$. Die dargestellten Verbb. sind weiſse Pulver ohne bemerkenswerte Eigenschaften, durch W. werden sie zersetzt, indem Wasserstoff an die Stelle des Na tritt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1876—79. 24/7. [13/7.].) WAGNER.

C. Tanret, *Über das Atractylis-Inulin*. Vf. hatte früher (**93**. I. 690) die Identität des Inulins von Atractylis mit demjenigen von Dahlia, von Alantwurzel und Topinambur nachgewiesen. Zwei weitere Proben des Atractylis inuolin, welche noch verunreinigt waren, wurden in der Weise gereinigt, daſs sie in h. W. gelöst u. dann mit Barytwasser gefällt wurden. Die Mutterlauge gab mit A. keinen Nd. von Pseudoinulin. Das Inulinpräzipitat wurde nun gel., mit CO_2 behandelt, gekocht, filtriert u. das Filtrat mit dem gleichen Vol. A. gefällt. Das so erhaltene Präparat hatte die gleichen Eigenschaften wie dasjenige aus den drei genannten Pflanzen. Seine spez. Drehung α_D betrug $-40{,}2°$. Mit Säuren erhitzt, wurden dieselben Invertierungsprodd. erhalten, wie aus den anderen Inulinen, nämlich ein Gemenge von Glukose und Lävulose. Wenn die Resultate des Vfs. von denjenigen BOURQUELOT's auch auseinandergehen, so beruht dies nach demselben u. a. darauf, daſs letzterer kein reines Inulin in Händen gehabt hatte. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 57—60. 15/7.) PROSKAUER.

Em. Bourquelot, *Über das Inulin von Atractylis, mit Rücksicht auf vorstehende Abhandlung.* Vf. kann nicht zugestehen, daſs die Abweichungen, welche er und TANRET für das Drehungsvermögen des Inulins erhalten haben, auf einem Ablesungsfehler beruhen sollen. Bei den Verss. des Vfs. handelt es sich um eine wss. Lsg., welche nach der Verzuckerung 1,403 g Zucker in 100 g Fl. enthielt. Dieser Invertzucker war nach TANRET aus 0,108 g Dextrose u. 1,295 g Lävulose zusammengesetzt. Ein solches Gemenge muſs eine Ablenkung ergeben im 200 mm-Rohre von 2,12°. Vf. fand 2,3—2,32°, also eine Differenz von der Theorie um 20′. Es ist dies nur eine minimale Differenz. Vf. giebt zwar zu, daſs er mit verd. Lsgg. gearbeitet hat; dieselben besaſsen aber vor den TANRET'schen Lsgg. den Vorzug der Klarheit u. Farblosigkeit. Die Differenzen sind nicht auf die von TANRET angeführten Gründe zurückzuführen. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 60. 15/7.) PROSKAUER.

O. Billeter, *Über pentasubstituierte Dithiobiurete I.* Diese entstehen aus sekundären Thiocarbaminchloriden und tertiären Harnstoffen (**88**. 283): $Cl.CS.N(R.R') + CS(NHR'').NR'''R'''' = N.R''(CSNR'''R'''')(CSNRR') + HCl$. Durch Vertauschen der Amidgruppen zwischen Chlorid und Harnstoff wurden isomere erhalten, die sich nur durch einen Unterschied von etwa 1° im F. unterschieden. Werden die Phenylgruppen teilweise durch Alkyle erhitzt, so entsteht dasselbe Dithiobiuret, jedoch bilden sich intermediär isomere salzartige Verbb., die durch KHO in dasselbe Dithiobiuret übergehen. Vf. giebt hierzu theoretische Ausführungen, die Ref. nicht recht verstehen konnte, und auf die Vf. zurückkommen will. Die experimentellen Ergebnisse wird VON PURY demnächst ausführlich mitteilen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1681—98. 10/7. [15/6.] Neuchatel. Lab. d. Akad.) WAGNER.

S. K. Dzierzgowski, *Über die Synthese einiger Ester und Ketone aus Phenolen und halogensubstituierten Fettsäuren.* 1. *Chloracetopyrokatechin*, $C_6H_3(OH)_2—CO—CH_2Cl$. Erhalten nach dem Vorgange von NENCKI durch Erwärmen von Pyrokatechin mit Monochloressigsäure bei Ggw. von $POCl_3$ im Kolben auf dem Wasserbade. Kryst. in farblosen Prismen mit 1 Mol. H_2O, das bei 120° entweicht. F. 173°. Ll. in h. W., unl. in k. W., ll. in A., wl. in $CHCl_3$, Ä., C_6H_6 und CS_2. Die wss. Lsg. giebt mit $FeCl_3$ grüne Färbung, die durch Na_2CO_3 in Purpurrot übergeht. Reduziert Ag-, nicht Cu-Salze. In Lsgg. der fixen und kohlensauren Alkalien ll. mit gelber Farbe. Saure Rk., wirkt antiseptisch und auf der Haut blasenziehend. Ist auch zu erhalten beim Durchleiten von trockener HCl durch ein geschm. Gemenge von Pyrokatechin und Monochloressigsäure. — Der *Essigester*, $C_6H_3(OCOCH_3)_2—CO.CH_2Cl$, wird erhalten nach LIEBERMANN durch Erwärmen des Chlorketons in Acetanhydrid bei Ggw. von freiem Na-Äthylat Kryst. aus wss. Essigsäure in perlmutterglänzenden Schuppen mit dem F. 95°. Unl. in W., mit dem es bei langem Kochen zersetzt wird. Ll. in A., Ä., $CHCl_3$. Giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung, l. sich in A. nicht, zersetzt sich aber damit beim Kochen gelbfärbend. 2. *Acetopyrokatechin*, $C_6H_3(OH)_2—CO.CH_3$. Beim Reduzieren von Chloracetopyrokatechin mit Zn u. HCl erhalten. Krystalle wasserfrei in farblosen, prismatischen Nadeln, die radial zu kugeligen Aggregaten gruppiert sind, F. 116° (nach NEITZEL F. 96—98° (**92**. I. 33). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Ä., wenig l. in C_6H_6, $CHCl_3$, CS_2. Die Bestimmung der Molekulardepression zeigt, daſs die Bildung des entsprechenden Diketons ausgeschlossen ist; dieselbe gelang auch nicht bei Behandlung des Chlorketons mit $SnCl_2$. Giebt mit $FeCl_3$ Pyrokatechinreaktion. Nach Analogie des Acetopyrokatechins mit dem Acetoprotokatechon NEITZEL's nimmt Vf. die Stellung $C_6H_3OH^1.OH^2.CO^4.CH_3$ an. Der *Essigester*, $C_6H_3(OCOCH_3)_2—COCH_3$, erhalten nach LIEBERMANN, Krystalle in farblosen Blättchen, die bei 87° schm. In W. unl., ll. in Essigsäure, A., Ä., $CHCl_3$. Beim Kochen mit W. zersetzt er sich leicht. Alkoh. Lsg. von $FeCl_3$

giebt keine Färbung, ist in schwach alkal. Lsg. unl. 3. *Bromacetopyrokatechin*, $C_6H_3(OH)_2$—$COCH_2Br$. Erhalten durch Erwärmen von Monobromessigsäure mit Pyrokatechin bei Ggw. von $POCl_3$. Krystalle in farblosen, radial gruppierten Nadeln, F. 167°. Ll. in A. und h. W., wl. in Ä., C_6H_6, $CHCl_3$. Giebt mit $FeCl_3$ Pyrokatechinreaktion. Ist auch analog dem Chlorid mit Hilfe von trockener HCl zu erhalten. 4. *α-Chlorpropiopyrokatechin*, $C_6H_3(OH)_2$—CO—CHCl—CH_3. Pyrokatechin und α-Chlorpropionsäure werden bei Ggw. von $POCl_3$ erwärmt, Zusatz von unbedeutender Menge $ZnCl_2$ ist förderlich. Krystalle wasserfrei in farblosen Prismen, die bei 120° schm. Ll. in h., wl. in k. W., ll. in A., Ä. und $CHCl_3$. In Alkalien mit gelber Farbe l. Mit $FeCl_3$ grüne Färbung. 5. *α-Brompropiopyrokatechin*. Analog des oben dargestellten, wobei zur Beschleunigung der Rk. 10% $ZnCl_2$ zugesetzt und gegen Ende auf dem Sandbade erwärmt wird. Farblose Nadeln, die bei 141° schm., ll. in A. und h. W., wl. in k. W., ll. in Ä. u. C_6H_6, giebt mit $FeCl_3$ grüne Färbung. 6. *α-Brombutyropyrokatechin*, $C_6H_3(OH)_2$—$CO.CH_2.CHBr.CH_3$. Darst. analog dem vorigen. Krystalle wasserfrei in farblosen, bei 135° schm. Nadeln, ll. in A. u. h. W., swl. in k. W., besonders leicht löslich in Ä. und C_6H_6. Durch Alkalien gelb, durch $FeCl_3$ grün gefärbt. 7. *Chloressigester des Guajakols*, $C_6H_4(OCH_3)(OCOCH_2Cl)$. Erhalten durch Erwärmen von Guajakol und Monochloressigsäure bei Ggw. von $POCl_3$, unter Zufügen von etwas $ZnCl_2$. Krystalle aus 60%igem A. in farblosen, rhombischen Prismen, die bei 56° schm., K_{762}. 258—259°, fast unl. in h. W., ll. in A., Ä., C_6H_6 und $CHCl_3$. In Alkalien beim Kochen unter Zersetzung mit gelber Farbe l., mit $FeCl_3$ keine Färbung. 8. *Chloressigester des Hydrochinons*, $C_6H_4(OCOCH_2Cl)_2$. Nach obigem Verf. dargestellt, wobei es Vf. nicht gelang, den primären Ester zu erhalten. Krystalle in farblosen, fettglänzenden Blättchen mit dem F. 123°; sd. über 300° unter partieller Zers., unl. in W. und Alk., zers. sich beim Kochen leicht. Ll. in A., Ä., C_6H_6, giebt mit $FeCl_3$ keine Färbung, wirkt erregend auf die Haut. — Resorcin mit Chloressigsäure zu kondensieren, ist Vf. nicht gelungen. Vf. zieht den Schluſs, daſs Pyrokatechin und Pyrogallol (NENCKI) beim Kondensieren mit haloidsubstituierten Fettsäuren haloidsubstituierte Ketone, Phenol, Hydrochinon und Guajakol, Ester der betr. Säuren geben. Die Ketone aus α-Chlor- und α-Brompropionsäure und Buttersäure erwiesen sich trotz des asymmetrischen C-At. als inaktiv. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 154—63. 4/3. [8/4.*] Chem. Lab. des Kaiserl. Inst. für Experimentalmed.)

WIHTOL.

C. Gräbe, *Über Darstellung der o-Chlor- und o-Brombenzoësäure*. Erstere läſst sich am besten aus der jetzt zugänglichen Anthranilsäure nach der SANDMEYER'schen Methode darstellen, und zwar in bester Ausbeute, wenn man bei niederer Temperatur arbeitet. Man löst 50 g Anthranils. in 250 ccm W. + 100 ccm roher Salzs. und diazotiert unter Eiskühlung mit einer Lsg. von 27 g $NaNO_2$ in 200 ccm W. Diese Lsg. giebt man in dünnem Strahl in eine auf 100° abgekühlte Lsg. von 20 g techn. Kupferchlorid, 10 g Kupferspänen, 80 ccm roher Salzs. und 15—20 ccm W. Nach 3—4-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die N-Entw. beendet, und fast alle Chlorbenzoës. hat sich abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus W. erhält man leicht 51—52 g reine Säure (Theorie 57 g). Billiger immerhin läſst sie sich noch aus o-Toluidin durch Verwandlung desselben in o-Chlortoluol und Oxydation mit Permanganat erhalten. — Auch die o-Brombenzoës. läſst sich bequem aus Anthranils. nach der SANDMEYER'schen Methode mit der Modifikation, daſs man in der Kälte arbeitet, in guter Ausbeute erhalten. Die Gewinnung von o-Bromtoluol ist weniger vorteilhaft. (LIEBIG's Ann. **276**. 54—57. Univ.-Lab. Genf.) MUHLERT.

Georg Hostmann, *Notiz über die elektrolytische Reduktion der Nitrobenzoësäuren*. Im Anschluſs an die Verss. von HÄUSSERMANN (**93**. I. 422. 517) unterwarf der Vf. die drei isomeren Nitrobenzoësäuren der Reduktion an der Kathode, wobei

als eigentlicher Elektrolyt verd. H_2SO_4, diente und die Spannung am Bad zwischen 12 und 20 Volt schwankte. o-Nitrobenzoësäure gab als Hauptprod. der Reduktion Anthranilsäure neben wenig Azo- u. Hydrazosäure. Dagegen gingen m- u. p-Nitrobenzoësäure nicht in die entsprechenden Amidosäuren, sondern in die Azosäuren über. (Chem.-Ztg. **17**. 1099. 2/8. Stuttgart.) BODLÄNDER.

Hermann Fleck, *Über Magnesiumalkyle.* Die erste eingehendere Unters. über die Magnesiumalkyle wurde von LÖHR (1890) durchgeführt, welcher Magnesiumdimethyl, -diäthyl und -dipropyl darstellte. Diese Verbb. stehen in ihren physikalischen Eigenschaften sehr nahe, sind sehr reaktionsfähig und unterscheiden sich von den entsprechenden Zink- und Quecksilberverbb. wesentlich durch ihre Unschmelzbarkeit, Nichtflüchtigkeit und Unlöslichkeit in den gew. Lösungsmitteln. Vf. setzte die LÖHR'sche Unters. fort und dehnte dieselbe auf die aromatischen Verbb. des Magnesiums aus.

Resultate: Jodäthyl und Magnesiumamalgam reagieren in der Kälte unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Bildung grofser Mengen von Magnesiumäthyl. Verbb. wie Magnesiumäthyljodid scheinen sich nicht zu bilden. Zink und Quecksilber bilden dagegen zuerst diese Verbb., die dann in die metallischen Alkyle und Metalljodide gespalten werden können. Die Magnesiumverbb. reagieren heftiger als die Zinkverbb., mit denen sie einige Analogien zeigen. Wasser wirkt auf Magnesiumäthyl unter Bildung von Äthan nach der Gleichung:

$$Mg(C_2H_5)_2 + 2H_2O = 2C_2H_6 + Mg(OH)_2.$$

Acetylchlorid giebt mit Magnesiummethyl Trimethylcarbinol, $C_4H_{10}O$, in Analogie zu der von BUTLEROW beobachteten Einw. von Acetylchlorid auf Zinkmethyl, nur scheint unter den Reaktionsprodukten des Magnesiummethyls kein Aceton vorzukommen.

Magnesiumäthyl reagiert mit Acetylchlorid dem Zinkäthyl nicht analog, indem letzteres hierbei ein höheres Carbinol, Magnesiumäthyl dagegen Trimethylcarbinol liefert.

Zur Darstellung einer Magnesiumalkylverb. in der aromatischen Reihe geschahen ähnliche Rkk. wie bei einer solchen der Fettreihe. Hierbei lieferten Magnesiumamalgam und Jodbenzol Diphenyl und Magnesiumjodid, statt Quecksilberdiphenyl oder Magnesiumdiphenyl. Zur Darst. des *Magnesiumdiphenyls*, $Mg(C_6H_5)_2$ (leichte graue, selbstentzündliche Masse aus einer Mischung von Ä.-Bzl. im Stickstoffstrome verdunstet; unl. in Ä., CS_2, Bzl.) wurde Quecksilberdiphenyl (10 g) mit etwas überschüssigem, trockenem Magnesiumpulver in einer leicht schmelzbaren Glasröhre (40 bis 50 cm l., 1,5 cm Durchmesser, in Kapillare ausgezogen, ausgepumpt und verschlossen) auf 200—210° (5—6 Stunden) erhitzt. Die Röhre wird unter Bzl. geöffnet u. erhitzt (Wasserbad; Lsg. des Quecksilberdiphenylüberschusses), dann wird mittels eines Gemisches von gleichem Vol. Bzl. u. Ä. aus der Masse $Mg(C_6H_5)_2$ ausgezogen u. durch Verdunstung (s. o.) gewonnen.

Magnesiumdiphenyl ist sehr reaktionsfähig. 1. Wasser zersetzt dasselbe vollständig in sehr heftiger Rk. zu Magnesiumhydroxyd u. Bzl.:

$$Mg(C_6H_5)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2C_6H_6.$$

2. An der Luft verbrennt Magnesiumdiphenyl zu Magnesiumoxyd u. verkohlten Substanzen. Bei langsamer Oxydation, d. h. bei der Einw. von trockener Luft auf unter Bzl. befindlichem Magnesiumdiphenyl resultiert das Phenylat:

$$Mg(C_6H_5)_2 + O_2 = Mg(OC_6H_5)_2.$$

3. Brom giebt mit Magnesiumdiphenyl als einzige Produkte Magnesiumbromid und Brombenzol.

$$Mg(C_6H_5)_2 + 2Br_2 = MgBr_2 + 2C_6H_5Br.$$

4. Über 210° erhitzt, zersetzt sich Magnesiumdiphenyl zu braunen, teerartigen Körpern, aus welchen Vf. Diphenyl (F. 69°, Platten) isolierte. — 5. Mit Benzalchlorid liefert Magnesiumdiphenyl Triphenylmethan:

$$Mg(C_6H_5)_2 + C_6H_5CHCl_2 = MgCl_2 + (C_6H_5)_3CH.$$

6. Phosphortrichlorid reagiert mit Magnesiumdiphenyl unter Bildung von Magnesiumchlorid u. Diphenylphosphorchlorür nach der Gleichung:

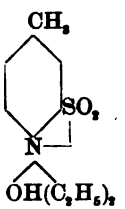
$$PCl_3 + Mg(C_6H_5)_2 = MgCl_2 + (C_6H_5)_2PCl.$$

Das der Magnesiumverb. einzig bekannte analoge Quecksilberdiphenyl giebt gern Körper wie $HgCl.C_6H_5$, während man vom Magnesiumdiphenyl solche nicht kennt. (Liebig's Ann. **276**. 129—47. 4/7. [11/4.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

R. Schmidt, *III. Über alkylierte Toluidinsulfosäuren.* Durch Einw. von Bromäthyl auf p-toluidin-o-sulfosaures Kalium und p-toluidin-m-sulfosaures Kalium bei 150° (Rohr) entstehen zwei isomere Körper von der Zus. einer Diäthyltoluidinsulfosäure. Das Derivat der Orthosäure erwies sich als *Diäthyl-p-toluidin-o-sulfosäure*, $C_6H_3(CH_3)^1(SO_3H)^3[N(C_2H_5)_2]^4 + H_2O$ (schm. nicht; farbl. Prismen aus W.; zl. in W.; swl. in A.), und ist sowohl mit der aus dem p-Diäthyltoluidin synthetisch erhaltenen Sulfosäure, als auch mit jener Sulfosäure identisch, welche durch Einw. von Bromäthyl auf monoäthyl-p-toluidinsulfosaures Kalium entsteht. Letztere *Monoäthyl-p-toluidinsulfosäure*, $C_6H_3(CH_3)(SO_3H)[NH(C_2H_5)] + H_2O$ (gelbe Prismen), wurde durch Behandeln des Monoäthyl-p-toluidins mit rauchender Schwefelsäure erhalten.

Salze der Diäthyl-p-toluidin-o-sulfosäure: 1. *Kaliumsalz*, $C_{11}H_{16}NSO_3K + 2H_2O$, farbl., trikline, bei 105° sich bräunende Tafeln. — 2. *Bariumsalz*, $(C_{11}H_{16}NSO_3)_2Ba + 4H_2O$, farbl., trikline Tafeln. — 3. *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{16}NSO_3)_2Ca + 3H_2O$. — Das Kaliumsalz (wss. Lsg.) giebt in W. fast oder ganz unl. Ndd. mit $AgNO_3$ (gelbe Flocken), mit $Cu(C_2H_3O_2)_2$ (blaue Fällung), mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$ (weifser Nd.), mit Fe_2Cl_6 (rotbrauner Nd.).

Der Abkömmling der Metasäure hat ebenfalls die Zus. $C_{11}H_{17}NSO_3 + H_2O$ (F. 243°, monokline, farbl. Prismen aus W.; zll. in W.; unl. in A., Bzl.), besitzt im Gegensatz zu der isomeren Diäthyl-p-toluidin-o-sulfosäure aber nur schwach saure Eigenschaften, liefert nur ein *Kaliumsalz*, $C_{11}H_{16}NSO_3K$ (F. 297°, farbl., wasserhaltige, rhomboidische Tafeln), nicht aber Salze von alkal. Erden. Nach seinem Verhalten scheint dieser Körper keine Diäthyltoluidinsulfosäure zu sein und besitzt vielleicht eine betaïnartige Zusammensetzung:



Hierfür würden z. B. die Löslichkeitsverhältnisse sprechen, während andererseits durch diese Annahme einzelne Eigenschaften, z. B. die Unfähigkeit, ein Bariumsalz zu bilden, keine genügende Erklärung finden.

Die zur weiteren Aufklärung durchgeführte Einw. (150°, Rohr) von Isopropylbromid auf p-toluidin-o- u. m-sulfosaures Kalium führte zu Verbb., welche ein ähnliches Verhalten, wie die mittels Bromäthyl dargestellten Körper zeigen.

Das Derivat der Orthosäure ist eine in W. zwl., in A. swl. Monopropyltoluidinsulfosäure (farbl. Prismen, bei 300° noch nicht geschmolzen). Das Derivat der Metasäure zeigt annähernd die Zus. einer Diisopropyltoluidinsulfosäure, $C_{13}H_{21}NSO_3 + 2H_2O$ (F. 222—223°, aus W.), welche Verb. kein Bariumsalz liefert. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 46—69. 16/6. Leipzig. Lab. von A. Weddige.) Wachter.

A. Hantzsch und **A. Miolati**, *Über den Einfluſs der Alkoholradikale auf die intramolekulare Anhydrisierung von Oximidosäuren.* Es ist von hohem Interesse,

die intramolekularen Rkk. der asymmetrischen Oxime quantitativ zu verfolgen, weil man hierdurch einen Einblick in die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Radikale erhält. Vff. haben zu diesem Zweck die Geschwindigkeit der Aufspaltung der Oxazolone (laktonartiger Anhydride) unter der Einw. von Alkali messend verfolgt, die nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} R-C\,.\,CH_2.CO \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; | \\ \quad\;\; N-O \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} R-C.CH_2.COOH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N-OH \end{array},$$

verläuft; doch erwies sich nur eine beschränkte Anzahl von Verbb., nämlich nur einige Ringe der aromatischen γ-Oximidosäuren zur Messung brauchbar, weil die Reaktionsgeschwindigkeit meistens zu groſs war.

Es wurden zu 190 ccm einer $^1/_{190}$ Normallsg. von Oximanhydrid in 90%igem A. 10 ccm einer $^1/_{10}$ Normallsg. von alkoh. Natriumhydrat hinzugefügt und in bestimmten Zeiten auf das freie Alkali titriert; die Versuchstemperatur war 25°. Der Reaktionsverlauf entsprach der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = C(A-x)^2,$$

woraus folgt:

$$A.C = \frac{x}{A-x},$$

wenn A die ursprünglich vorhandene, x die zur Zeit verbrauchte Alkalimenge bedeutet; A betrug 0,005 Grammmoleküle pro Liter.

Es ergaben sich folgende Werte von AC für die untersuchten Oximanhydride $C_6H_4<\begin{array}{l} CR{=}N \\ CO-O \end{array}$.

1. Isopropylverb.	2. Normalpropylverb.	3. Äthylverb.
$R = CH<\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$	$R = CH_2.CH_2.CH_3$	$R = CH_2.CH_3$
0,52	0,65	0,74
4. Benzylverb.	**5. Methylverb.**	**6. Phenylverb.**
$R = CH_2.C_6H_5$	$R = CH_3$	$R = C_6H_5$
1,07	1,12	2,59.

Der Vergleich der beiden Fälle, daſs $R = CH_3$ und C_6H_5 ist, lehrt, daſs die Alkoholradikale einen gröſseren schützenden Einfluſs auf die Stabilität der Ringe ausüben wie der Benzolrest. Das Alkoholradikal macht ferner im allgemeinen das Anhydrid um so stabiler, je gröſser es ist, u. je mehr Methylgruppen es enthält (Isopropyl schützt mehr als Propyl). Stereochemisch sind die Erscheinungen wohl so zu deuten, daſs in den offenen Oximidosäuren mit der Konfiguration $\begin{array}{l} COOHC_6H_5-C-R \\ \qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad\qquad OH-N \end{array}$ durch Veränderung des Radikals R das Oximhydroxyl dem Carboxyl entweder näher oder ferner gerückt, und daſs dadurch die Spannung in den Anhydridringen geschwächt oder gestärkt und ihre Aufspaltung entsprechend gehemmt oder beschleunigt wird. (Z. physik. Chem. **11**. 737—50. 23/6. [April] Zürich.) NERNST.

C. Gräbe und **E. Gfeller**, *Über sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens.* Aus dem Acenaphten werden durch direkte Oxydation erhalten: Naphtalsäure, Biacenaphtylidenchinon u. Acenaphtenchinon. Aus letzterem können weiter erhalten werden Naphtalaldehydsäure und Acenaphtenon:

$C_{10}H_6<\begin{array}{l} CH_2 \\ CO \end{array}$	$C_{10}H_6<\begin{array}{l} C{=}C- \\ CO\;CO \end{array}>C_{10}H_6$	$C_{10}H_6<\begin{array}{l} CO \\ CO \end{array}$
Acenaphtenon	Biacenaphtylidenchinon	Acenaphtenchinon

$C_{10}H_6<\begin{matrix}COH\\CO_2H\end{matrix}$ oder $C_{10}H_6<\begin{matrix}CHOH\\CO\end{matrix}>O$ Naphtaldehydsäure $\qquad$ $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ Naphtalsäure.

Das *Acenaphtenchinon* zeigt grofse Ähnlichkeit mit Phenanthrenchinon, unterscheidet sich von demselben aber dadurch, dafs es nicht durch die sog. Benzilumlagerung eine S. der Formel $C_{10}H_6{=}C(OH).CO_2H$ giebt. Es dürfte sich dies stereochemisch daraus erklären lassen, dafs die H-Atome 1,8 des Naphtalins zu weit von einander entfernt sind, um eine Vertretung durch ein mehrwertiges Atom zu ermöglichen. Die Verb. wird in befriedigender Ausbeute nur auf folgende Weise erhalten. 10 g Acenaphten und 70 ccm Eg. werden in einer $^1/_2$ l-Schale auf 95—100° erwärmt und dann, nach Wegnahme der Flamme auf einmal 40—45 g $Na_2Cr_2O_7$ eingetragen und gut umgerührt. Die Reaktion vollzieht sich alsbald unter heftigem Schäumen und Sieden des Eg. Man fügt ca. 250 ccm h. W. hinzu und saugt ab. Der Rückstand wird durch Na_2CO_3-Lsg. von Naphtals. befreit und dann mit 40 ccm gewöhnliche Natriumdisulfitlsg. kurze Zeit gekocht. Aus dem Filtrat krystallisiert die Disulfitverb. teilweise aus. Durch Zers. der wss. Lsg. derselben mit Schwefels. bei 100° wird das Acenaphtenchinon in Form feiner gelber Nadeln erhalten. Gereinigt wird es durch Sublimation oder Umkrystallisieren aus h. Eg. Es ist wl. in A., reichlicher in h. Bzl. und hat F. 261°. Durch kohlensaure Alkalien wird es auch in der Wärme nicht angegriffen, konz. Natronlauge verwandelt es in Naphtaldehydsäure, u. zwar entsteht zunächst eine wasserlösliche Verb., aus der SS. unverändertes Chinon ausscheiden, und diese lagert sich dann in naphtalaldehyds. Salz um, vielleicht, ähnlich wie HOOGEWERFF und VAN DORP die Bildung der Benzils. erklären, in folgender Weise:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}C<OH\\|\\CO\end{matrix}OK \longrightarrow C_{10}H_6<\begin{matrix}COH\\COK\end{matrix}_2.$$

Die Disulfitverb. des Acenaphtenchinons, $C_{12}H_6O_2.SO_3NaH + 2H_2O$, bildet farblose Krystalle, zl. in h. W., wl. in k. Vermittels der LAUBENHEIMER'schen Rk. erhält man einen in Ä. mit hochroter Farbe l. Körper, mit Thiophen und H_2SO_4 erhält man eine dunkelgrüne Lsg., welche beim Schütteln mit Chlf. dieses blau bis blauviolett färbt, während die entsprechende Färbung mit Phenanthrenchinon grün ist. Mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100° erhitzt, liefert es einen roten Körper der Zus. $C_{24}H_{12}N_2O$, durch Erwärmen mit ca. 2 Mol. Hydroxylaminchlorid und Na_2CO_3 in alkoh. Lsg. das Dioxim, F. 222°. Das Monohydrazon bildet organgegelbe Nadeln, F. 179°, das Dihydrazon dunkelgelbe Nädelchen, F. 219°. Durch Oxydation, am besten mit Eg. und $Na_2Cr_2O_7$, geht das Acenaphtenchinon quantitativ in Naphtals. über. Durch Reduktion werden Biacenaphtylidenchinon und Acenaphtenon erhalten.

Acenaphtenon. Zu seiner Darst. wird Acenaphtenchinon in h. Eg. gelöst und zu der sd. Lsg. allmählich wenig Zn-Staub gefügt bis zur Entfärbung und dann mit W. gefällt. Durch Umkrystallisieren aus verd. A. erhält man es in farblosen Blättchen, F. 121°. Das Oxim bildet sich sehr leicht auf gewöhnliche Weise und bildet farblose Blättchen, F. 175°. Durch Kochen mit Natronlauge geht das Acenaphtenon allmählich in Naphtals. über.

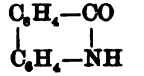
Naphtalaldehydsäure (bezüglich der Theorie seiner Bildung, s. o. unter Acenaphtenchinon). Man erhält dieselbe, indem man 10 g Acenaphtenchinon mit 60 ccm 33%iger Kalilauge im Ölbade von ca. 150° unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden W. so lange erhitzt, als die sich anfangs bildenden blauen Ränder nicht mehr auftreten. Die freie Säure, aus verd. A. umkrystallisiert, bildet farblose Blättchen, F. 167—168° (bei raschem Erhitzen); ll. in A., wl. in h. W. Da sie mit schwefligs. Rosanilin keine Färbung giebt, ist sie wohl als Oxynaphtalid aufzufassen. Durch

Oxydation geht sie glatt in Naphtals. über. Sie bildet, wie Phtalaldehyds., ein Acetylderivat und verbindet sich mit 2 Mol. Phenylhydrazin und 2 Mol. Hydroxylamin, was gleichfalls für die Oxynaphtalidformel spricht. Die beiden letzteren Verbb. haben die FF. 213° und 214°.

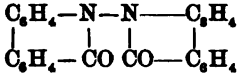
Biacenaphtylidenchinon bildet sich bei unvollständiger Oxydation des Acenaphtens. Man erhitzte 35 g Acenaphten, 70 g $K_2Cr_2O_7$ u. 300 ccm Eg. 2 Stunden auf 40—50° u. dann noch so lange auf 100°, bis alles Dichromat verschwunden war, und goſs die Masse in verd. Schwefels. Das ausgeschiedene Produkt wurde durch NaOH von Naphtals. und durch Auskochen mit Eg. von unverändertem Acenaphten befreit. Durch Umkrystallisieren aus Chlf. oder durch Sublimation wird es rein erhalten in Form orangeroter Nadeln, F. 295° (korr.). In den üblichen Lösungsmitteln ist es wl. Konz. H_2SO_4 löst es mit grüner, durch HNO_3 in Rot übergehender Farbe. Alkalien greifen es nicht an. Bei Oxydation liefert es Naphtals., beim Erhitzen mit Zn-Staub etwas Naphtalin. In Chloroformlsg. addiert es leicht 2 At. Brom u. bildet eine aus Chlf. oder Lg. in gelblichen Blättchen, F. 237°, krystallisierende Verb., mit 1 Mol. Phenylhydrazin eine bei 105—110° schm. Verb. von der Form braunroter Krytsällchen. (Liebig's Ann. **276**. 1—20. Univ.-Lab. Genf.) Muhlert.

C. Gräbe u. C. A. Wander, *Über Phenanthridon*. Vf. erhielten, in der Absicht, durch Ersatz einer Carboxylgruppe der Diphensäure durch Amid zu der 2,2'-Amidodiphenylcarbonsäure oder deren Anhydroderivat zu gelangen, direkt aus dem Diphenimid durch Ringbildung einen Körper (I) $C_{13}H_9ON$ (F. 293°, welchen Vff. als Ringketon mit *Phenanthridon* bezeichneten. Letztere Verb. ist dem Oxyphenanthridin (F. über 340°) von Pictet und Ankersmit (**91**. II. 939) sehr ähnlich, unterscheidet sich von diesem jedoch wesentlich durch den niedrigeren Schmelzpunkt. Vielleicht ist das *Oxyphenanthridin* eine dem Diakridonyl analoge Verb. (II). Vff. suchten das Oxyphenanthridin auf dem Pictet und Ankersmit'schen Wege durch Nitrieren der o-Diphenylcarbonsäure und Reduktion des rohen Säuregemisches darzustellen, erhielten aber hierbei dasselbe bei 293° schmelzende Phenanthridon, so daſs erst die Bedingungen zur Entstehung des hochschmelzenden Oxyphenanthridins gefunden werden müssen.

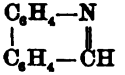
I



II



III



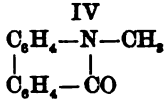
Vorteilhafter als aus Diphenimid stellt man das *Phenanthridon*, $C_{13}H_9ON$ (F. 293°, korr.; farbl. Nadeln durch Sublimation; l. in h. A., h. Eg.; swl. in A.; wl. in A., Eg.; löslicher in alkoh. Kalilauge; Lsgg. ohne Fluoreszenz) aus Diphenaminsäure dar, indem man hierbei eine Operation spart und auch bessere Ausbeuten erzielt.

Diphenaminsäure (10 g) wird in Natronlauge (15%ig., 100 ccm) gel., Natriumhypobromitlsg. (120 ccm; 6%ig) unter gutem Umschütteln zugegeben, die Fl. auf 70—80° (15—20 Min.) erwärmt, dann mit SO_2 gesättigt, so viel Disulfit hinzugefügt, daſs kein Cl oder Br frei werden kann, und schlieſslich mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt.

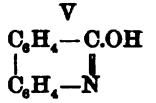
Das Phenanthridon ist auſserordentlich beständig, z. B. gegen die Einw. von Eg. und $Na_2Cr_2O_7$, gegen Ätzkali bis zu 300°, wird durch Glühen mit Zinkstaub zu *Phenanthridin* (III) (F. 104°, identisch mit dem von Pictet und Ankersmit entdeckten) reduziert, liefert bei der Einw. von Jod- oder Chloralkylen auf die durch Zusammenschmelzen von Kalihydrat mit Phenanthridon erhältliche Kaliumverbindung, Alkylderivate (s. u.), giebt beim Erhitzen (190°; 4—5 Stdn.; Rohr) mit PCl_5 und $POCl_3$ das ms-Chlorphenanthridin, $C_{13}H_8ClN$ (F. 116,5°, korr., farbl. Nadeln). Die Alkylderivate sind mit Verbb. identisch, welche Pictet u. Patry vom Phenantridin

aus erhielten. Dieselben sind zum Unterschied vom Phenanthridon in alkoh. K… lauge nicht löslicher, als in A. — 1. *n-Methylphenantridon* (IV) (F. 108,5°, aus w… A.), mittels Jodmethyl und Kaliumphenanthridon bei 150—160° (3—4 Stunden). — 2. *Äthylphenanthridon*, $C_{13}H_8ON—C_2H_5$ (F. 89°, korr., Blättchen, ll. in A.) — 3. *Benzylphenanthridon*, $C_{13}H_8ON—C_7H_7$ (F. 112,5°, korr., dicke Prismen aus A.).

IV



V

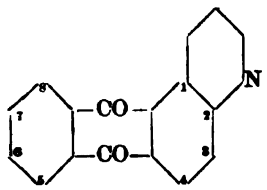


Hinsichtlich der Konstitution des Phenanthridons sprechen für obige Formel … und gegen die Formel (V) (hydroxyliertes Phenanthridin), daſs Phenanthridon k… Acetylderivat giebt, daſs es Alkylderivate liefert, welche auch aus den Ammonia… verbb. des Phenanthridins erhalten wurden, u. ferner die groſse Beständigkeit. D… Unvermögen der Hydrazonbildung ist kein Beweis gegen die Formel (I), da a… Xanthon und Akridon ebenso verhalten. (LIEBIG's Ann. **276**. 245—53. 4/7. [28/… Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Gräbe u. **A. Philips**, *Über Oxyderivate des Anthrachinolinchinons.* Du… Einwirkung von Schwefelsäure auf Alizarinblau (Dioxyanthrachinolinchinon) … hielt BOHN neue Farbstoffe: Alizarinblaugrün, Alizaringrün und Alizarinindigb… deren Analyse ergab, daſs sie höher hydroxylierte Derivate des Anthrachinolinchi… enthalten. Durch Anwendung derselben Reaktion auf Alizarin erhielt Bo… E. SCHMIDT die höher hydroxylierten Anthrachinone, welche das Alizarinbord… und Alizarincyanin darstellen. Bei beiden Reihen zeigt sich, daſs durch Eintritt … Hydroxylgruppen die Farbe der freien Verbb. von Gelb durch Rot nach Blau ü… geht. Bei der Darstellung dieser Verbb. entstehen zunächst schwefelhaltige Zwisch… produkte die unter Verlust von SO_2 in höher hydroxylierte Derivate übergeh… Vielleicht sind diese Zwischenprodukte, wie SCHMIDT und GATTERMANN annehm… Schwefelsäureäther, in einigen Fällen scheint es jedoch, daſs auch Sulfosäuren d… Verlust von SO_2 direkt in hydroxylierte Derivate übergehen. Vff. haben aus d… so gewonnenen Farbstoffen das Tri-, Tetra- u. Pentaoxyanthrachinolinchinon isol… und dann noch das Monooxyanthrachinolinchinon dargestellt. Die Eigenscha… dieser Reihe von Anthrachinolinchinonderivaten sind folgende bezüglich ihrer Fa…

	Farbe			
	der freien Verb.	der Alk. Salze	des Sulfates	der Lsg. i… konz. H_2S…
Anthrachinolinchinon	Gelb	—	Gelb	Gelb
Oxyanthrachinolinchinon	Ziegelrot	Violett	Gelbbraun	Gelbbra…
Dioxyanthrachinolinchinon	Bräunlich-violett	Blau oder grün	Rot	Rot
Trioxyanthrachinolinchinon	Blauviolett	Blau oder grün	Rot	Blauvio…
Tetraoxyanthrachinolinchinon	Blau	Blau	Dunkelrot	Blau
Pentaoxyanthrachinolinchinon	Blau	Blau	Violettrot	Blau

Das Tetraoxychinolinchinon wurde von SCHMIDT synthetisch aus dem Chinalizi… erhalten, wodurch für dasselbe die Stellung der Hydroxylgruppen bestimmt … Zur Bezeichnung der Stellung der Substituenten schlagen Verfasser folge… Schema vor:



Danach haben die Hydroxylgruppen im Alizarinblau selbst die Stellung 3,4, im Tetraoxyanthrachinolinchinon 3,4,5,8.

Oxyanthrachinolinchinon wurde erhalten wie Oxyanthrachinon nach der LIEBERMANN'schen Methode aus Alizarin. 5 g Alizarinblau wurden mit 25 ccm NH_3-Lsg., D. 0,93, 6 Stunden auf 160° erhitzt und so das Amidooxyanthrachinolinchinon in fast theoretischer Ausbeute erhalten. 2 g der Amidoverb. wurden in 16 ccm konz. H_2SO_4 gel., 4 ccm W. zugefügt und auf 0° abgekühlt, dann allmählich 3 g $NaNO_2$ eingetragen und das Gemisch in dünnem Strahl in 200 ccm siedenden A. gegossen u. $^1/_4$ Stunde gekocht. Man gießt alsdann in ca. 300 ccm lauen W. und macht alkalisch, wobei ein brauner Körper ungelöst bleibt. Das durch SS. gefällte Oxyanthrachinolinchinon wird aus 80%ig. A. umkrystallisiert. Ziegelrote Prismen, F. 208°, unl. in W., wl. in Ä. und Bzl., zl. in Eg. und A. mit gelbbrauner Farbe, in NH_3 mit kirschroter, in Alkk. mit schön violetter Farbe. Die Lsgg. in alkoh. NH_3, konz. H_2SO_4 oder Eg. absorbieren vollständig den blauen und violetten Teil des Spektrums. Der Benzoyläther bildet braune Krystalle, F. 175°.

Trioxyanthrachinolinchinon (Oxyalizarinblau) wird am besten nach SCHMIDT u. GATTERMANN aus Alizarinblaugrün, seiner Sulfosäure, durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure gewonnen oder aus dem in Nitrobenzol unlöslichen Bestandteil des Alizaringrüns auf dieselbe Weise. Kupferglänzende Blättchen, ll. in Nitrobenzol, Bzl., Chlf., Eg. Beim Erhitzen bildet es einen orangeroten Dampf und sublimiert in blauvioletten Nadeln. L. in Alkk., durch Überschuß gefällt. Seine Lsg. in H_2SO_4 zeigt ein dunkles Absorptionsband von 40—45 und ein weniger dunkles von 52—56 der BUNSEN-KIRCHHOFF'schen Skala. Von Alizarinblau unterscheidet es sich leicht durch seine Unlöslichkeit in NH_3-Lsg. Da seine Sulfos. bei weiterer Einw. von H_2SO_4 leicht in Tetraoxyanthrachinolinchinon übergeht, muß die dritte Hydroxylgruppe in 5 oder in 8 stehen.

Tetraoxyanthrachinolinchinon (Dioxyalizarinblau). Dasselbe ist in geringer Menge im technischen Alizaringrün und Alizarinindigblau enthalten und kann aus ersterem durch Extraktion mit siedendem Nitrobenzol oder aus beiden durch Sublimation gewonnen werden. Im Indigblau ist es in Form seiner Sulfos. enthalten. Beim Erhitzen giebt es einen karminroten Dampf und sublimiert in indigblauen Nadeln. Aus Nitrobenzol erhält man es in dunkelblauen Krystallen, unl. in W., A. Ä., Bzl., wl. in h. Chlf., unl. in NH_3-Lsg., ll. in Alkk. mit blauer Farbe, durch Überschuß gefällt. Die H_2SO_4-Lsg. zeigt Absorptionsbänder im Rot und Orange von 34—40 und im Gelb von 47—51 und ein sehr schwaches von 60—63.

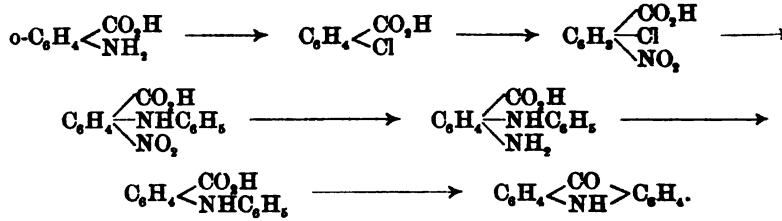
Pentaoxyanthrachinolinchinon (Trioxyalizarinblau) bildet den in Nitrobenzol l. Bestandteil des Alizarinindigblaues und wird daraus in dunkelblauen Krystallen erhalten, kl. in A., Ä., Bzl., Eg.; mit blauer Farbe l. in NH_3-Lsg. u. in Alkk., durch Überschuß gefällt. Es ist nicht sublimierbar, sondern verkohlt beim Erhitzen. Die Lsg. in H_2SO_4 zeigt ähnliche Absorptionsbänder, wie das Tetraoxyderivat, aber weniger scharf. Die Lsg. in alkoh. NH_3 zeigt zwei schwache Absorptionsstreifen von 37—38 u. von 42,5—48. Das Pentabenzoylderivat bildet braune Flocken, F. 175°.

Konstitution des Alizarinblaugrüns, Alizaringrüns und Alizarinindigblaues. Das Blaugrün enthält eine Monosulfos. des Oxyalizarinblaues. Das normale Kaliumsalz derselben kann rein erhalten werden, wenn man den Farbstoff in essigs. Kalium auflöst und mit KCl aussalzt. Das Alizaringrün enthält neben wechselnden Mengen von Tetraoxyanthrachinolinchinon als Hauptbestandteil eine der eben erwähnten Säure isomere Sulfos. des Oxyalizarinblaues. Das Alizarinindigblau besteht wesent-

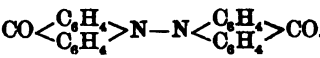
lich aus ca. 50% Pentaoxyanthrachinolinchinon neben wenig Tetraoxy- Sulfos. des letzteren.

Bildung von Chinolinsäure aus den Derivaten des Alizarinblaues. Alizarinblau selbst bei Oxydation Phtalsäure liefert, geben die höher hydr Derivate bei der Oxydation sämtlich Chinolinsäure. Es wird also durch Ei OH in den bisher O-freien Benzolkern derselbe gegen Oxydation weniger standsfähig, als der Pyridinkern. In bester Ausbeute wird die Chinolins. aus Pentaoxyanthrachinolinchinon durch Oxydation mit verd. Salpeters. erhalten. (L Ann. **276**. 21—35. Univ.-Lab. Genf.) MUHL

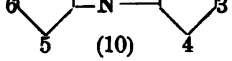
C. Gräbe u. K. Lagodzinski, *Über Akridon.* Über die Synthese des Ak durch Wasserabspaltung aus der Phenylanthranilsäure haben Vf. schon früh I. 169) vorläufig berichtet. Sie gelangten zur Phenylanthranilsäure, die sich aus Anthranilsäure, noch aus Phenylorthotoluidin direkt erhalten liefs, auf dem Wege:

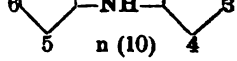


Dafs es GRÄBE und CARO früher nicht gelang, Akridon aus den Oxyd prodd. des Akridins zu isolieren, findet seine einfache Erklärung darin, dafs A sich leicht bei Oxydation unter Elimination des Imidwasserstoffes zu Biak kondensiert.



Versuche, Akridon direkt aus Anthranilsäure auf demselben Wege zu ge wie Xanthon aus Salicylsäure, schlugen fehl, dagegen erhielten merkwürdig A. PICTET und A. HUMBET dasselbe bei starkem Erhitzen von Salicylanilid. F Nomenklatur der Akridin u. Akridonderivate schlagen Vff. folgende Schemata





Die Bezeichnungen ms (meso) und n wurden schon von BERNTHSEN, DECKER vorgeschlagen.

Amidophenylanthranilsäure, ($CO_2H—NH_2—NHC_6H_5$ = 1—3—6), wurde a SCHÖPF'schen Nitrophenylanthranilsäure (**91**. I. 56) erhalten. Diese wurde darg indem man o-Chlorbenzoësäure durch Erhitzen mit dem fünffachen Gewicht ra der Salpetersäure ca. 1 Stunde zum schwachen Sieden und die erhaltene Nitr mit 1½ Teilen Anilin kurze Zeit auf 170—175° erhitzte. Die Ausbeute ist b quantitativ. Zur Reduktion wurden 10 g Nitrophenylanthranilsäure mit 60 c 60 ccm roher Salzsäure und 12 g Zinn am Rückflufskühler erhitzt. Dann wi heifsem W. verdünnt, filtriert u. eingedampft, wobei der gröfste Teil der Amid als Zinndoppelsalz auskrystallisiert. Dasselbe wird durch H_2S zersetzt und a

Chlorhydrat die freie S. durch essigsaures Natron abgeschieden. Dieselbe ist unl. in W., wl. in A. u. hat F. 233—234°, wobei jedoch sofort Zers. eintritt. Das HCl-Salz bildet hellgelbe Nadeln, wl. in kaltem W. und konz. Salzsäure, ll. in h. W. und A. Bei längerem Kochen mit W. tritt Dissociation ein. Das Zinnchlorürdoppelsalz bildet gleichfalls gelbe Nadeln.

Phenylanthranilsäure. Die Amidogruppe läfst sich aus der eben beschriebenen S. nach den gewöhnlichen Methoden nur schlecht eliminieren, besser dagegen durch Einw. von Zinnchlorür auf die Diazoverb. in stark salzsaurer Lsg. 10 g Chlorhydrat wurden unter Erwärmen in 100 ccm A. von 50% und 10 ccm roher Salzsäure gel., auf 20—25° abkühlen gelassen, 32 ccm 10%ige Nitritlsg. zugegeben und die Lsg. in eine Lsg. von 40 g Zinnsalz in 60 g roher Salzsäure unter gutem Umrühren eingegossen, wobei unter starker N-Entwicklung Ausscheidung der Phenylanthranilsäure erfolgt. Aus verd. A. umkrystallisiert, bildet sie farblose, dicke Nadeln, F. 181°, unl. in W., ll. in A. und Alkalien. L. in konz. HCl, durch W. wird die freie S. abgeschieden. Mit Salpetersäure giebt sie eine violette Färbung. Beim Erhitzen zerfällt sie in CO_2 und Diphenylamin, wobei Spuren von Akridon auftreten.

Akridon wird am besten dargestellt durch Erhitzen von 1 Teil Phenylanthranilsäure mit 7—8 Teilen konz. Schwefelsäure während 4 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Ausfällen mit W. wird es aus A. umkrystallisiert.

Die alkohol. Lsg. besitzt eine intensiv-blaue Fluoreszenz. Das Akridon bildet krystallisiert oder sublimiert gelbe Nadeln, F. 354°, und destilliert unzersetzt. L. in warmer konz. Salzsäure, ebenso in alkohol. Kali unter Bildung gelbgrüner fluoreszierender Lsgg. Mit festem Kalihydrat bildet es wie Carbazol eine durch W. zers. Verb. Ein Phenylhydrazon oder Oxim konnte nicht erhalten werden, ebensowenig ein Acetylderivat. Durch Erhitzen der Kaliumverb. mit Jodmethyl wurde das von Decker entdeckte n-Methylakridon erhalten, ebenso ein Äthylakridon. Dieses bildet, aus A. umkrystallisiert, schwach grünlich-gelbe, zentimeterlange Prismen, F. 159°. Beim Glühen mit Zn-Staub liefert das Akridon quantitativ Akridin, ebenso beim Schmelzen mit Cyankalium. Bei Oxydation entsteht Biakridonyl.

ms-Chlorakridin, $C_6H_4(CClN)C_6H_4$, entsteht durch Erwärmen gleicher Moleküle Akridon und PCl_5 im Ölbade auf 120—130°. Aus der erkalteten Masse wird durch kaltes W. das HCl-Salz des Chlorakridins extrahiert, mit NH_3 gefällt und eventuell aus kaltem A. umkrystallisiert. Farblose Nadeln, F. 119°, sublimierbar. Die Dämpfe reizen sehr stark die Schleimhäute. Unl. in W., ll. in A. Beim Erhitzen mit W. oder A. wird es zum gröfsten Teil in Akridon zurückverwandelt. Die Salze sind gelb und besitzen die gelbgrüne Fluoreszenz der Akridinsalze. Pikrat und Chromat sind in W. unl.

Oxydation des Akridins. Bei Wiederaufnahme der Oxydationsverss. des Akridins zeigte sich, dafs doch dabei auch Akridon gebildet wird, wenn auch in sehr geringer Menge. In gröfserer Menge entsteht dabei Diakridonyl neben viel Akridinsäure und Pyridincarbonss. Am meisten der ersteren Verbb. wird erhalten bei unvollständiger Oxydation mit Eisessig und Natriumdichromat.

Diakridonyl läfst sich leicht erhalten durch einstündiges Erhitzen von 1 Teil Akridin mit 20 Teilen Eg. und 1 Teil $Na_2Cr_2O_7$. Aus dem mit W. gefällten Prod. wird unverändertes Akridon durch A. extrahiert und der Rückstand aus Eg.-Chlf. umkrystallisiert. Hellgelbe, tafelförmige Krystalle. Für die Richtigkeit oben angegebener Konstitutionsformel spricht, dafs das Diakridonyl keinen durch K vertretbaren H mehr enthält und durch Reduktion glatt in Akridin oder Hydroakridin übergeht, ferner auch, dafs ms-Methylakridon beim Oxydieren kein methyliertes Diakridonyl liefert. (Liebig's Ann. **276**. 35—53. Univ.-Lab. Genf.) Muhlert.

O. Hesse, *Über Hyoscin und Oscin.* Nachdem Ladenburg kürzlich für das

Hyoscingoldchlorid für die Formel $C_{17}H_{23}NO_3 . AuCl_4H$ plaidierte, hat Verfasser neuerdings das Salz aus Hydrojodid dargestellt, indem er dasselbe zunächst mit AgCl endjodete und dann fraktioniert mit Goldchlorid fällte. Nach seinen Analysen ist jedoch die Formel des Golddoppelsalzes $C_{17}H_{21}NO_4 . AuCl_4H$ und F. 198°. Um dem Einwande zu begegnen, dafs sich vielleicht etwas Hyoscin zersetzt und Oscin gebildet habe, hat Verfasser das Golddoppelsalz des letzteren zum Vergleich dargestellt und findet es den Angaben von SCHMIDT entsprechend, nur findet er den F. 201—202° und nicht 223—225°, was er durch die Verschiedenartigkeit der angewendeten Schmelzpunktbestimmungsmethoden erklären will. (LIEBIG's Ann. 84—86.)

MUHLERT.

O. Hesse, *Über Cinchonin.* In Verfolg seiner Unterss. über die Umlagerung der Chininbasen, hat Vf. die Einw. von Schwefels. und Salzs. auf Cinchonin studiert, um zu ermitteln, wieviel Isomere daraus zu erhalten seien.

I. *Cinchonin.* Um ganz reines Material zu haben, hat Vf. reinstes Sulfat des Handels zunächst in neutrales Chlorhydrat und dieses durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. in Dichlorhydrat übergeführt. Dasselbe scheidet sich in glasglänzenden Krystallen ab, während etwa vorhandenes Hydrocinchonin in der Mutterlauge bleibt. Die Lsg. des Dichlorhydrats in W. zeigt bei $p = 3$ und $t = 15°$, $[\alpha]_D = +206{,}1°$.

II. *α-Isocinchonin* wird erhalten, wenn man die Lsg. des Cinchonindichlorhydrats in Salzs. (D. 1,189) 48 Stunden auf 85° erhitzt und bei dieser Temperatur verdunstet. Sobald die Abscheidung von Hydrochlorcinchonindichlorhydrat aufhört, kühlt man ab und schüttelt mit Ä. und viel NH_3-Lsg. α-Isocinchonin geht in den Ä., während Pseudocinchonin sich abscheidet. Der Ätherrückstand wird in HCl gelöst und in die wss. Lsg. KJ bis zur beginnenden Krystallisation eingetragen, wobei sich das Jodhydrat abscheidet. Dasselbe wird aus W. umkrystallisiert. Die freie Base wird aus Ä. in prächtigen monklinen Krystallen erhalten. Es ist ll. in Ä., Chlf., Bzl., A., wl. in W. und reagiert alkal. Es hat F. 126°. In alkoh. Lsg. beträgt bei $t = 15°$ und $p = 3°$, $[\alpha]_D = +53{,}22°$. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode führen zu der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$. In verd. SS., ausgenommen HJ, l. es sich leicht auf, durch Alkalien wird es daraus ölig gefällt. Das neutrale HCl-Salz krystallisiert je nach der farblosen Konzentration mit 2 oder 3 Mol. H_2O in derben, farblosen Prismen. Ersteres zeigt bei $p = 4$ und mit 3 Mol HCl, $[\alpha]_D = +40{,}6°$. Die Base geht beim Stehen ihrer Lsg. in konz. H_2SO_4 in β-Isocinchonin über. Beim Erhitzen mit HCl entstehen Hydrochlor-α-Isocinchonin u. Hydrochlorapoisocinchonin. — Es ist identisch mit dem Isocinchonin von COMSTOCK und KÖNIGS und dem Cinchonilin von JUNGFLEISCH und LÉGER.

III. *Hydrochlor-α-isocinchonin* wird aus den Mutterlaugen des Hydrochlorapoisocinchonins (s. u.) erhalten, wenn man dieselben mit W. verdünnt, mit NH_3 übersättigt und mit Ä. ausschüttelt. Zuerst scheiden sich aus dem A. derbe Prismen ab, später krystallisiert Hydrochlor-α-isocinchonin in zarten Nadeln. Durch Lösen in wenig Ä. wird es von wl. Hydrochlorapoisocinchonin getrennt. Sll. in Ä., A., Chlf., Bzl., wl. in W., F. 172°. Bei $p = 1{,}868$ und $t = 15°$ zeigt es in alkoh. Lsg. $[\alpha]_D = +67{,}6°$. Die neutralen Salze sind amorph, das Dijodhydrat bildet blafsgelbe, kurze Prismen. Zus. der Base $C_{19}H_{23}ClN_2O$.

IV. *β-Isocinchonin.* Entsteht (s. o.) beim Stehenlassen der Lsg. von Cinchonin in H_2SO_4 bei Sommertemperatur oder kurzem Erhitzen derselben auf 60—80°. Beim Lösen in der Kälte entsteht auch etwas α-Isocinchonin. Von demselben kann es getrennt werden, indem man das Basengemisch mit verd. HCl in der Wärme genau neutraliliert. Es scheidet sich dann das neutrale HCl-β-isocinchonin in Krystallen ab. Aus der Mutterlauge wird durch HCl + KJ das α-Isocinchoninjodhydrat abgeschieden. Die β-Verb. ist identisch mit dem Cinchonigin von JUNGFLEISCH und

Léger. Mit Salzs. D. 1,125 auf 150° erhitzt, liefert es Apoisocinchonin, mit Salzs. D. 1,189 Hydrochlorapoisocinchonin.

V. *Apocinchonin*, auf eben erwähnte Weise dargestellt, enthält immer etwas Hydrochlorverb. und Diapocinchonin. Man übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Ä., aus welchem sich die beiden ersteren Basen abscheiden. Die Hydrochlorverb. wird alsdann durch Kochen mit alkoh. Kali zersetzt. Die durch h. W. abgeschiedene Base wird aus verd. A. umkrystallisiert. Zarte, weiße, wasserfreie Nadeln, F. 216°, wl. in Ä., zl. in A., $[\alpha]_D$ bei $p = 3$ und $t = 15 = +166{,}8°$. HCl-Salz amorph; saures Chloroplatinat gelbe Krystalle, wl. in W., Dijodhydrat gelbe Nadeln, ll. in h. W., wl. in k. W., neutrales Sulfat zarte, weiße Nadeln, leicht lösl. in A. und W., unl. in Ä.

VI. *Hydrochlorapoisocinchonin.* Darst. s. o. Beim Konzentrieren seiner Lsg. in konz. Salzs. krystallisiert das Dichlorhydrat aus und wird durch Waschen mit A. sofort rein erhalten. Ll. in h. W., unl. in A., $[\alpha]_D = +172{,}5°$, bei $p = 3$ u. $t = 15°$. Die Base enthält kein H_2O. Aus verd. A. umkrystallisiert, bildet sie zarte, weiße, wasserfreie Nadeln, F. 203°. Ll. in A., wl. in Ä., unl. in W., $[\alpha]_D = +189{,}8°$, bei $p = 3$ und $t = 15°$. Chloroplatinat, gelber, amorpher Nd., Dijodhydrat schwefelgelbe Prismen, neutrales Sulfat lange glänzende Nadeln, ll. in h. W., wl. in kaltem, unl. in Ä.

VII. *Homocinchonin.* Cinchoninsulfat (1 g) wird mit (8 ccm) 25%iger H_2SO_4 6 Stunden auf 140° erhitzt und aus der Fl. nach dem Neutralisieren mit NH_3 das neutrale Sulfat in Krystallen abgeschieden und aus W. umkrystallisiert. Die aus A. umkrystallisierte Base bildet kleine weiße Prismen, F. 251°, wl. in kaltem A. u. Ä. Die Lsg. in Chloroformalkohol zeigt $[\alpha]_D = +208{,}9°$, bei $p = 3$ und $t = 15°$. Neutrales Sulfat Nadeln und längere Prismen; neutrales Chlorid farblose, glänzende Nadeln; Dichlorhydrat, aus alkoh. Lsg. + rauchender HCl erhalten: glasglänzende, wasserfreie Prismen, $[\alpha]_D = +198{,}5°$, bei $p = 2{,}528$ und $t = 15°$; Dijodhydrat prächtige, gelbe Prismen; saures Chloroplatinat blaßgelber, flockiger Nd., der sich nicht in orangerote Krystalle verwandelt, wie das Cinchoninchloroplatinat. Enthält $2H_2O$. Durch Lösen und Stehenlassen in kalter H_2SO_4 geht die Base in α- und β-Isocinchonin über, durch Behandlung mit rauchender HCl entsteht Hydrochlorcinchonin und α-Isocinchonin, aber kein Pseudocinchonin.

VIII. *Pseudocinchonin.* Darst. s. unter II. Beigemengtes Hydrochlorcinchonin wird durch alkoh. Kali zerstört und die Lsg. dann mit HCl gesättigt, worauf reines salzs. Pseudocinchonin auskrystallisiert. Die daraus gefällte freie Base hält hartnäckig HCl zurück, welche in NO_3H-Lsg. durch $AgNO_3$ entfernt werden muß. Aus h. A. umkrystallisiert, bildet die Base kleine weiße Nadeln, F. 252°, wl. in h. A., kl. in kaltem A., Ä., Chlf., dagegen leicht in Chlf.-A., $[\alpha]_D = +198{,}4°$, bei $p = 3$ und $t = 15°$. Neutrales Chlorhydrat, lange glänzende Nadeln, ll. in A. Die Lsg. mit $AgNO_3$ vermischt, giebt erst auf Zusatz von HNO_3 einen Nd. Enthält $2H_2O$. Dichlorhydrat bildet glasglänzende Prismen, $[\alpha]_D = +189{,}3°$, bei $p = 3$, $t = 15°$. Chloroplatinat, gelber, flockiger Nd. Dijodhydrat kurze, derbe, gelbe Prismen. Neutrales Sulfat zarte, glänzende Nadeln, sll. in h. W. u. A. 3 Mol. H_2O.

IX. *Hydrochlorcinchonin.* Darst. s. o. unter II. Aus A. umkrystallisiert, bildet es schöne weiße Nadeln, F. 212°. Es giebt nur beim Kochen mit alkoh. Kali HCl ab, wobei sich α-Isocinchonin bildet, aber kein Cinchonin regeneriert wird. Beim Lösen in kalter H_2SO_4 bildet sich neben etwas Hydrochlorapocinchonin nur Hydrochlorcinchoninsulfos. Das Dichlorhydrat, aus der h. Lsg. des neutralen Salzes durch Zus. von rauchender HCl erhalten, bildet schöne monokline Oktaeder, swl. in kaltem W., $[\alpha]_D$ in W. $= +185{,}9°$, bei $p = 3$, $t = 15°$, in W. + 1 Mol. HCl $= +187°$, bei $p = 2{,}4$. Giebt mit $PtCl_4$ einen dunkelgelben Nd. des s. Chloroplatinats. Di-

jodhydrat, kurze schwefelgelbe Prismen. Das neutrale Sulfat krystallisiert mit 2 oder 3 Mol. H_2O in zarten weifsen Nadeln.

X. *Hydrochlorapocinchinon* entsteht beim Erhitzen von Cinchonin, Apocinchonin und Hydrochlorcinchonin mit rauchender Salzs. auf 140°. Sein Dichlorhydrat ist dem Hydrochlorcinchonindichlorhydrat frappant ähnlich, auch das Dijodhydrat. Dagegen liefert die freie Base mit alkoh. Kali nur β-Isocinchonin.

XI. *Hydrochlorcinchoninsulfosäure* entsteht aus Hydrochlorcinchonin oder -apocinchonin durch Auflösen in H_2SO_4. Nach Verdünnen mit W. und Abstumpfen der freien H_2SO_4 erhält man eine reichliche Krystallisation des Sulfats der Sulfosäure. Die freie S., aus verd. Alkohollsg. durch NH_3 gefällt, bildet schöne weifse Prismen, F. 227°, wl. in Alkalien, ll. in SS. Chlorhydrat zarte, weifse Nadeln; Chloroplatinat zarte, hellorange Nadeln, wl. in W. und verd. SS.; Goldsalz schöne, goldglänzende Nadeln, ebenso Jodhydrat.

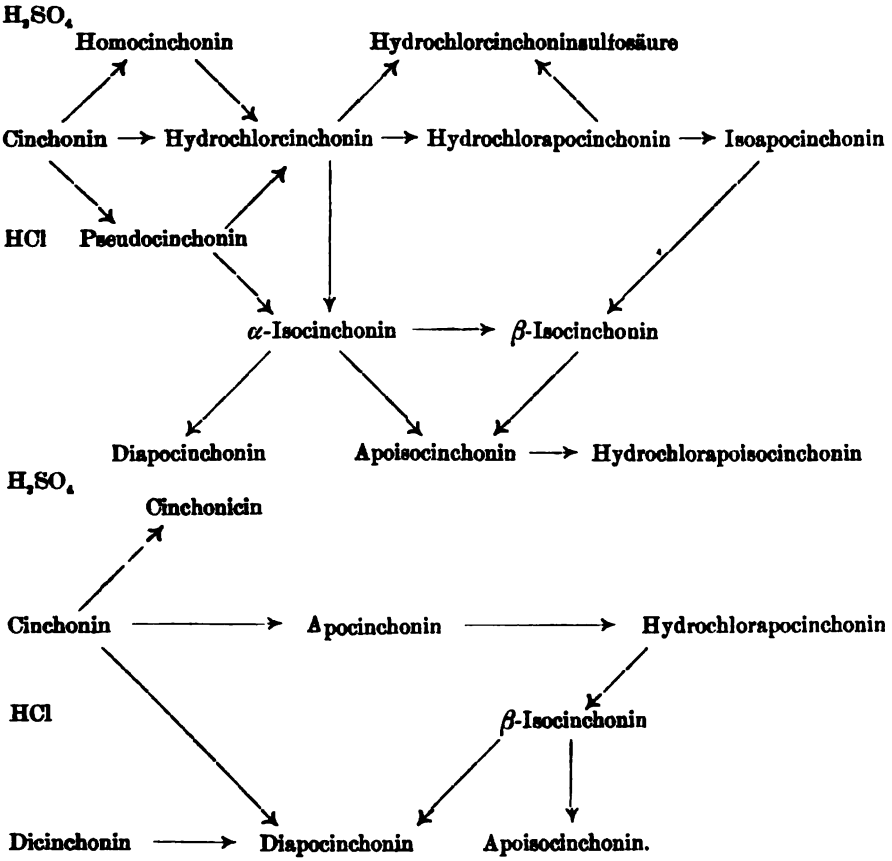
XII. *Apocinchonin.* Dast. s. LIEBIG's Ann. **205**. 330. Das Rohprodukt enthält fest gebundenes Chlor, welches durch Kochen mit alkoh. Kali entfernt werden mufs. Das reine Alkaloid hat F. 228° und $[\alpha]_D = +197{,}5°$, bei $p = 3$, $t = 15°$. Beim Vermischen der s. Lsg. des Chlorhydrats mit Jodkalium scheidet sich das Jodhydrat in schönen gelben, wasserfreien Prismen ab. Das neutrale Sulfat krystallisiert je nach der Konzentration der Lsg. mit 2 oder 3 Mol. H_2O. In konz. H_2SO_4 gelöst, geht es binnen 12 Stunden in β-Isocinchonin über.

XIII. *Isoapocinchonin* bildet sich bei sechsstündigem Erhitzen von Hydrochlorcinchonin- oder Hydrochlorapocinchonindichlorhydrat mit W. im Rohr auf 140°. Beim Vermischen der Lsg. mit A. und NH_3-Lsg. fällt die Base gemischt mit etwas Hydrochlorapocinchonin aus. Letzteres wird durch alkoh. Kali zerstört und dann das Rohalkaloid aus verd. A. umkrystallisiert. Zarte, weifse Prismen, F. 232—234°, ll. in starkem A., wl. in verd. A. und in Ä. Das neutrale Chlorhydrat ist amorph und ll., das s. Chloroplatinat bildet kleine, gelbe Krystalle, das neutrale Sulfat konzentrisch gruppierte kleine Nadeln. In konz. H_2SO_4 gelöst, geht dasselbe zum gröfsten Teil in β-Isocinchonin über.

XIV. *Diapocinchonin* wurde bei der Darst. des Apocinchonins als Nebenprodukt erhalten. JUNGFLEISCH und LÉGER hielten es für ein Gemisch verschiedener Cinchoninbasen, welcher Ansicht Vf. nicht zustimmt. Das Molekulargewicht nach der Gefriermethode bestimmt, ergiebt sich zu 294.

XV. *Dicinchonin.* Dies aus den Mutterlaugen des Chinins erhaltene Alkaloid würde wie das Diapocinchonin, in welches es durch Erhitzen mit Salzs. D. 1,125 übergeht, gleichfalls der einfachen Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ entsprechen. Es dürfte dem α-Isocinchonin am nächsten stehen. Das Dichlorhydrat bildet grofse, in W. ll. Krystalle, das Dijodhydrat ist amorph.

Danach wäre die Zahl 16 der möglichen Isomeren der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ beinahe erreicht. Es kämen zu den hier beschriebenen Verbb. noch das Cinchonicin, das β- und γ-Cinchonin von PUM und das Cinchonibin und Cinchonifin von JUNGFLEISCH und LÉGER. Vielleicht sind β-Cinchonin und Homocinchonin identisch, doch konnte das Chloroplatinat des letzteren bisher nicht krystallwasserfrei erhalten werden. Cinchonibin und Cinchonifin dürften vielleicht zu Homocinchonin in Beziehung stehen. Es ist zu bemerken, dafs letzteres nur genau unter den angegebenen Bedingungen erhalten werden kann. Vf. glaubt nicht, dafs durch Einwirkung von Schwefels. oder Salzs., wie JUNGFLEISCH und LÉGER behaupten, Oxycinchonine gebildet werden, sondern, dafs schon vorhandenes Oxycinchonin durch die Behandlung mit S. vielleicht in Isomere umgelagert wurde. Schliefslich ergiebt sich aus den Verss. des Vfs., dafs bei Anwendung von Schwefels. ganz andere Umlagerungen stattfinden, als bei Anwendung von Salzs. Folgende Tabelle giebt ein Bild über die wichtigsten Umlagerungen des Cinchonins.



(LIEBIG's Ann. **276**. 88—124.) MUHLERT.

O. Hesse, *Vorläufige Mitteilung über Chinin, Cinchonidin und Conchinin.* In Verfolg seiner (LIEBIG's Ann. **243**. 147) angedeuteten Unters. hat Vf. folgende Beobachtungen gemacht. Wird HCl-Chinin mit Salzs., D. 1,189, bei 85° behandelt, so entsteht das HCl-Salz des von COMSTOCK u. KÖNIGS (**88**. 1356) dargestellten Hydrochlorchinins. Durch Einw. von H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur wird dasselbe in Hydrochlorchininsulfosäure übergeführt. In der Mutterlauge des Hydrochlorchininchlorhydrats ist noch eine andere, bisher nicht identifizierte Base enthalten. Ähnlich verhält sich Cinchonidin, doch bilden sich hier vielleicht Derivate des Apocinchonidins. Die entsprechenden Verbb. werden beim Conchinin erhalten. Von der Sulfosäure wurden die Salze $(C_{20}H_{25}ClN_2O_2.SO_3)_2H_2SO_4 + 10H_2O$, $(C_{20}H_{25}ClN_2O_2.SO_3)_2PtCl_6H_2 + 3H_2O$ und $(C_{20}H_{25}ClN_2O_2.SO_3)AuCl_4H + H_2O$ in reinem Zustande dargestellt. In der Mutterlauge der Hydrochlorverb. finden sich auch hier noch zwei isomere Basen, deren eine, „α-Isoconchinin", in prächtigen, farblosen Rhomboedern der Zus. $C_{20}H_{25}N_2O_2 + H_2O$ krystallisiert und ein orangefarbenes, krystallinisches, saures Chloroplatinat bildet. (LIEBIG's Ann. **276**. 125—27.) MUHLERT.

E. Klimenko u. **J. Bandalin**, *Über die Produkte der Zersetzung des Jalappins bei der trockenen Destillation.* Die beste Ausbeute erhielten Vff. beim langsamen Destillieren kleinerer Mengen. — Das Destillat, eine zähe, rotbraune Fl., liefert drei

Fraktionen. Die erste, 102—103°, besteht aus wss. *Essigsäure*, ($C_2H_4O_2$ + 9H… die zweite, 170—220°, giebt nach obligaten Reinigungen *Tiglinsäure*; die dritte, … 220°, zum Teil im Kühler u. Rezipienten erstarrend, erweist sich als *Palmitins…* (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 130—42. [11/2. 4/3.*] Odessa. Univ.-Lab.) Wie…

E. Schunck und **L. Marchlewski**, *Ergänzende Mitteilungen über Krapp… stoffe.* (J. Chem. Soc. London. **63**. 969—75. — C. **93**. II. 280.) Arend…

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

O. Roth, *Über Dampfdesinfektion und die neuen Sulzer'schen Desinfektions- … Sterilisationsapparate.* Bei geeigneter Handhabung sind alle bisher angegebenen Da… desinfektionsapparate im stande, eine sichere Abtötung der Infektionskeime zu … wirken. Kondensationsvorrichtungen scheinen für jene Fälle nötig zu sein, in welch… es sich um die Zerstörung von Krankheitskeimen im Innern von sehr grofsen, … prefsten Objekten, z. B. Lumpenballen, handelt. Für gewöhnliche Zwecke sind sol… Vorrichtungen keineswegs unerläfslich notwendig. Bei allen Apparaten hat … dafür zu sorgen, dafs kein überhitzter Dampf zur Verwendung gelange, dafs also … im Innern herrschende Dampfdruck mit der Temperatur übereinstimme. Aufser… dürfen die Gegenstände durch die Desinfektion nicht leiden. Den eben gestell… Anforderungen entspricht auch der in letzter Zeit von Sulzer in Winterthur geba… Dampfdesinfektor, welcher für die Verbandstoffsterilisation ebenfalls eingerich… werden kann. Bei einer Art derselben ist der Dampfentwickeler mit dem App… kombiniert, bei einer zweiten wird der Desinfektionsraum durch Dampf aus e… separaten Kessel gespeist. Vf. beschreibt unter Vorführung einer Skizze den App… eingehend. Die mit Dampfkessel kombinierten Systeme sind zum Teil fals… Durch Verss. wurde festgestellt, dafs man in den Apparaten sehr schnell die … Desinfektion nötige Temperatur erreicht. (Corresp.-Bl. f. Schweiz. Ärzte 1893; S… v. Vf. Zürich. Hyg. Inst.) Proskauer.

Ohlmüller, *Sammlung von Gutachten über Flufsverunreinigung. VIII. Weit… Gutachten, betreffend die Wasserversorgung der Stadt Magdeburg* (**90**. II. 630. 887; … II. 584). Die Arbeit enthält eine gutachtliche Äufserung darüber, ob das W. … Elbe bei Magdeburg gesundheitsschädliche Bestandteile in so erheblichem Mafse e… halte, dafs es sich zur Verwendung als Trinkwasser nicht mehr eignet. In dem er… Gutachten (**90**. II. 630) wurde diese Frage zwar verneint, jedoch wurde betont, … das Trinkwasser als solches als ein „gutes" nicht zu bezeichnen sei. Bei der erneu… Unters. kamen die beiden Flüsse Elbe und Saale wieder in Betracht. Die Zus. … Proben aus beiden Flufsläufen war im ganzen die gleiche wie bei der ersten Un… Den gröfsten Teil der anorgan. Bestandteile im Saalewasser bildete das Chlor … 1087,5—1125,0 mg, dann die Schwefels. mit 202,3—224,1 mg, der Kalk mit 165,2… 172,0 mg u. die Magnesia mit 87,3—89,5 mg i. l. Dagegen hatte das W. der E… oberhalb der Einmündungsstelle der Saale eine geringere Menge Rückstand … 18. August 1892 als am 10. Nov. desselben Jahres. Hier stand nicht der Chlorge… sondern die H_2SO_4 in erster Linie (am 16/8. 92.: Linkes Ufer 148,3 mg, Mitte 3… am 10/11.: 40,2, bezw. 44,7 mg). An der 100 m oberhalb des Schlofspegels von Ba… also nicht weit von der Einmündung der Saale belegenen Entnahmestelle nahm … der linken Flufsseite der Elbe das Chlor die erste Stelle ein (18/8.: 370 mg, 10… 486 mg Cl i. l.). Am rechten Ufer waren die Bestandteile in annähernd den glei… Mengen vertreten, wie im Elbwasser vor ihrer Vereinigung mit der Saale. Nach… die vereinigten Flufswässer in der Elbe einen Weg von 2 km zurückgelegt ha… liefs die chemische Unters. bereits den Beginn einer gleichmäfsigeren Vermischung …

beiden Wasserarten erkennen. Durch den auf der linken Seite in der Nähe von Schönebeck in die Elbemündenden Saalekanal wurde eine auffällige Veränderung des Flufswassers nicht konstatiert.

Die ungleichmäfsige Vermischung der beiden Flufswässer kennzeichnete sich ferner durch die Anzahl der Bakterien. Die Saale führte im Kubikzentimeter 11 000 bis 43 000 Keime, das Elbwasser nur 1700—5700 Keime. Nach der Vereinigung beider Flüsse war der Befund nur ein um ein Geringes abweichender.

Die Salza bewirkt nur eine verhältnismäfsig geringe Veränderung des Saalewassers, bedeutender wird die Saale durch die Einmündung der das W. des Mansfelder Schlüsselstollens aufnehmenden Schlenze verunreinigt. Aufserdem ist auch das W. der Riesche, ein kleiner, zwischen Georgsburg und Bernburg zur Saale tretender Bach, reich an anorgan. Salzen, wogegen die Wipper ärmer an solchen Stoffen ist. Geringer war die Veränderung des Flufswassers infolge der Einmündung der Fuhne. Durch die Beseitigung des W. aus dem Mansfelder Schlüsselstollen würde das W. der Saale ganz bedeutend seinen Gehalt an Chlor, erheblich aber an H_2SO_4 u. CaO vermindern. Das Gutachten schliefst mit dem Urteile, dafs das Elbwasser und das daraus durch Filtration gewonnene Magdeburger Leitungswasser „gesundheitsschädliche Bestandteile in solchen Mengen, die es zur Verwendung als Trinkw. ungeeignet machen, nicht enthält. Trotz der Zunahme des Chlors, der Schwefels., des Kalks u. der Magnesia, welche die letzten Unterss. des filtrierten Elbw. wieder ergeben haben, wird dieser Satz noch aufrecht zu erhalten sein, und es ist nicht anzunehmen, dafs durch eine weitere Steigerung dieser Stoffe in absehbarer Zeit eine direkte Schädigung der Gesundheit durch den Genufs des W. zu befürchten ist. Dagegen ist es kein gutes Trinkwasser. Nur durch eine Verlegung des Wasserwerkes an eine geeignetere Stelle, als jetzt der Fall ist, wird man die Beeinflussung des Trinkwassers durch das Saalewasser vermindern oder beseitigen können. (Arbb. Kais. Ges.-A. **8**. 409—29. Berlin.) PROSKAUER.

E. Polenske, *Chemische Untersuchung einiger neuerdings im Handel vorkommender Konservierungsmittel für Fleisch und Fleischwaren* (**90**. I. 723; **92**. I. 824). Nr. 36. *Geruchlose Meat-Preserve-Flüssigkeit* von E. DRESEL-Berlin. 1 Flasche 0,60 M. Gelbliche, schwach saure Fl., D^{15}. 1,228; 1 l enthält:

22,0	NaCl	171,00 Na_2SO_3	Gemisch von Sulfit u. Disulfit.
0,15	Vanillin	34,50 SO_2	
73,50	Na_2SO_4	3,00 Fe_2Cl_6	

Nr. 37. *Meat-Preserve-Pulver* von demselben. 1 kg kostet 1,25 M und besteht aus stark zersetztem Natriumdisulfit (mit 77% Na_2SO_4).

Nr. 38. *Konservierungs-(Pökel)-Salz* von demselben. 2,5 kg für 2,50 M. 80% NaCl, 8% kryst. Boraxpulver, 12% KNO_3.

Nr. 39. *Neuestes Fleischpreserve-Pulver* von H. SCHRAMM & Co., Berlin. 1 kg kostet 1,25 M; ebenfalls stark zers. Natriumdisulfit (43% Na_2SO_4 u. 57% $NaHSO_3$).

Nr. 40. *Pulverisiertes Eiweifs* von demselben. Als Bindemittel für Wurstwaren bestimmt; 1 kg = 5 M. Das Pulver ist als unreines Eiweifs anzusehen mit 8% stickstofffreier organische Substanz, 13% Wasser, 5% Asche, die zur Hälfte aus Kochsalz, zur anderen Hälfte aus den Carbonaten, Sulfaten und Phosphaten von Na und K bestand.

Nr. 41. *Chromosol* von DRESEL. Zur Erhaltung der Wurstfarbe; der rötliche Farbstoff des Pulvers dient mehr zur Färbung des Präparates, als zur Rötung des Fleisches und gehört nicht zu den Teerfarben. Das Präparat enthielt:

22,5% Na_2O
10,15% H_2SO_4
13,80% SO_2
43,80% W.
8,00% Eiweifs
} 90% eines Gemisches von Na_2SO_4 u. Na_2SO_3.

Nr. 42. *Preservesalz*, mit welchem die der Pökellake entnommenen amerikanisch Schinken bestreut und verpackt werden. Das von den Schinken abgeschabte u von geringen Mengen Fett befreite Salz bestand aus 83,8% Borax, 3,2% K 13% Feuchtigkeit und Spuren von Salpeter. Die letzten drei Substanzen hatte verwendete Boraxpulver aus dem Schinken aufgenommen. (Arbb. Kais. Ges.-A 686—88.) PROSKAUER.

Ernst Gutzeit, *Über die Beschaffenheit der grofsen und kleinen Fettkügel in der Milch.* (Vorläufige Mitteilung.) Es handelt sich darum, ob das Fett kleinsten Fettkügelchen (Magermilch) von anderer physikalischer und chemischer schaffenheit, als das der grofsen und gröfsten sei. Letztere befinden sich in Rahmschicht der selbst aufgerahmten Milch und hatten ein mittleres Volum 14,1 μ^3 (μ^3 = Kubikmikromillimeter), das Fett der Magermilch ein solches 0,6 μ^3. Die chemische und physikalische Unters. der aus beiden gewonnenen F war folgende:

	Rahmfett	Magermilchfett
D^{100}.	0,8657	0,8657
F.	31,1° C.	31,1° C.
Brechungsindex . .	1,4626	1,4627
HEHNER'sche Zahl	89,3%	89,0%

	Rahmfett	Mag milch
REICHERT'sche Zahl	12,3 ccm	12,0
Verseifungszahl . .	219,4 mg	217,5
Jodzahl	43,5%	43,6
Unverseifbare Subst.	0,3%	0,4

Diese Zahlen zeigen keinen Unterschied in der Beschaffenheit des Fettes. Gröfse der Fettkügelchen nimmt während des Melkens zu, da die gröfseren F kügelchen in den Milchkanälen hängen bleiben und erst durch angewandte stä Gewalt entfernt werden. (Milch-Ztg. **22**. 439—40. 8/7. [Juni.] Königsberg i. Pr.) P

Ernst Falck, *Bleihaltige Bierglasdeckel.* Von 16 Bierglasdeckeln enthielten 5 im Betrage von 10,16—22,62%. Von 92 Zinnhähnen von Spirituosen- und B fässern hatten 81 Bleigehalte von 30—40%. (Z. angew. Ch. 1893. 434. 15/7.) B

A. Sartori, *Schwefel in Kuhmilch.* Bei der Fettextraktion einer als Kinder in den Handel kommenden Milch fand sich nach Verdampfung des Ä. ein in Ä. mehr l. Rückstand, welcher aus *Schwefel* bestand. Die Menge desselben b 0,043% der Milch. Dafs der Schwefel aus den Reagenzien oder Apparaten st hält der Vf. für ausgeschlossen. Die Fütterung der Kühe bestand pro Tag u. aus 1,25 kg Sonnenblumenkuchen, 3 kg Kleeheu, 2 kg Weizenspreu und aufse Seide u. Gerstenstroh. Dem Trinkwasser wurde HCl zugesetzt. Die weitere U des merkwürdigen Falles bleibt vorbehalten. (Chem.-Ztg. **17**. 1070. 26/7.) Bo

Vincenzo Oliveri, *Verfälschung des Olivenöles.* Vf. hat eine Anzahl von s reinen Olivenölen mit dem Oleorefraktometer von AMAGAT und JEAN und chemischen Methoden (Verseifungs- und Jodzahl) untersucht, um zu prüfen, wie die Öle in ihren Eigenschaften konstant wären. Nach seinen Unterss. empfiehlt sich nicht allein auf den Gebrauch des Oleorefraktometers zu beschränken, s auch andere Proben anzuwenden, worunter namentlich die Jodprobe zu empf ist. (Staz. sperim. agric. ital. **24**. 387—97. April.) SACHS

Analytische Chemie.

H. Nissenson und **C. Rüst**, *Über die Einrichtung des elektrolytischen Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stolberg-Westfalen.* Um das Hin- u. Hertransportieren der Akkumulatoren (**92.** II. 540) zu vermeiden, ist eine eigene Dampfdynamomaschine für elektrolytisch-analytische Zwecke aufgestellt worden, deren Einrichtung beschrieben wird. In 8 Platinschalen (nach CLASSEN: „Quantitative Analyse durch Elektrolyse" 3. Aufl.) können an einem Arbeitstag 32 Bleibestimmungen oder 32 Antimonbestimmungen oder 16 Kupferbestimmungen oder je 24 Nickel- oder Kobaltbestimmungen ausgeführt werden. (Z. anal. Chem. **32**. 424—31. 4/8.) FROMM.

J. A. Müller, *Bemerkungen über die Bestimmung des Titers der freien und flüchtigen Säuren des Weins.* In den früheren Vorschriften (**92.** I. 189) zur Bestimmung der Säuren des Weins war die Ggw. von *Milchsäure* in manchen schlechten Weinen nicht berücksichtigt worden. Die Anwesenheit von Milchs. kann aber deshalb Störungen herbeiführen, weil dieselbe beim Eindampfen behufs Verjagung der flüchtigen Säuren zum Teil in Anhydride übergeht und dann neutral reagiert. Man muſs deshalb den Rückstand mit Barytw. in der Kälte titrieren, dann gemessenes Barytw. im Überschuſs zugeben, kochen und mit HCl den Überschuſs an Baryt zurückmessen. Durch das Kochen mit Barytw. werden die Anhydride der Milchs. in Bariumlactat übergeführt, gleichzeitig werden aber auch die normal im Wein enthaltenen Anhydride in Säuren verwandelt, u. deshalb würde die Differenz zwischen der Titration nach dem Kochen mit Barytw. u. der Titration vor dem Verjagen der flüchtigen Säuren nicht die Menge der letzteren ergeben. Man muſs deshalb eine Probe des von CO_2 befreiten Weines mit Barytw. neutralisieren (Titer *a*), dann mit Barytw. im Überschuſs kochen, neutralisieren (Titer *b*), u. die Differenz dieses Titers gegen den Titer c des ebenso behandelten Rückstandes von der Verjagung der flüchtigen Säuren ergiebt die Menge der flüchtigen Säuren. Wird von dem Titer *a* des von CO_2 befreiten Weines, der durch einfaches Titrieren in der Kälte erhalten ist, der Titer der flüchtigen Säuren *b*—*c* abgezogen, so erhält man den Titer der fixen Säuren. Die Differenz des Titers vor Verjagung der CO_2 gegen den Titer *a* nach Verjagung derselben ergiebt die Menge der CO_2. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 592—95.) BODLÄNDER.

Erich Neitzel, *Titerstellung von Säuren mittels Natriummetall.* Vf. wendet Natrium an, weil es im Zustande absoluter Reinheit im Handel geführt wird. Ein kleines Becherglas wird zu $^1/_3$ mit Petroleum, das auf 100° erhitzt und filtriert war, angefüllt und tariert. In dasselbe läſst man mit einer Pincette ein allseitig von frischen Schnittflächen begrenztes Stück Natrium von etwa 0,6—0,1 g gleiten und wägt dieses so unter Petroleum. Ohne Rücksicht auf anhängendes Petroleum wird das gewogene Natrium mittels einer Pincette in 75 ccm A. von 88—94% gebracht, welche sich in einem Kolben von 300 ccm mit Rückfluſsrohr befinden. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung werden Rückfluſsrohr und Stopfen mit A. abgespült und der Kolbeninhalt mit etwa 100 ccm W. verdünnt. Nach Zusatz des Indikators kann dann sofort titriert werden. Der Fehler, der durch die Oxydation des Natriums an der Luft während des Schneidens entsteht, ist gering. (Z. anal. Chem. **32**. 422—23. 4/8.) FROMM.

L. Marchlewski, *Kritische Studien über Schwefelbestimmungsmethoden. II.* Nach GRÖGER wird der Schwefel der Pyrite dadurch bestimmt, daſs letztere durch Erhitzen mit Eisenpulver in Eisenmonosulfid verwandelt werden und aus diesem, durch verdünnte HCl H_2S entwickelt wird. Der H_2S wird in titrierte Jod-

lsg. geleitet und das überschüssige Jod zurücktitriert. Vf. ermittelt, daſs bei re
Pyriten dieses Verfahren sehr gute Resultate giebt, daſs dagegen bei Gegw
von Sulfaten, wie schon TREADWELL festgestellt hat, diese zum Teil reduziert w
und das Resultat in Frage stellen, so daſs diese Methode nicht als technisch
merzielle Analyse der Pyrite zu brauchen ist. Als Verf. zur Schwefelbestim
in Bleisulfat und ähnlichen Sulfaten kann die GRÖGER-TREADWELL'sche M
nicht ohne weiteres angewendet werden. — Die vielfach modifizierte Methode
SAUER basiert auf Verbrennung der schwefelhaltigen Stoffe im Sauerstoffst
und Bestimmung der Oxydationsprodukte. Sie wird für Bestimmung von Py
und gebrauchter LAMING'scher Masse empfohlen. Verfasser findet diese Me
genau, aber viel umständlicher, als die LUNGE'sche Methode. Das Verf. von SA
ist dem von LUNGE nur dann vorzuziehen, wenn Produkte auſser Pyriten
flüchtige, aber lösliche Schwefelverbindungen enthalten. — Nach der Methode
FÖHR und nach der von KLOBUKOW kann Verfasser genaue Resultate nicht
zielen. (Z. anal. Chem. **32**. 403—11. 4/8. Zürich. Lab. des Polytechn.; u. Manche
Fro

Hugo Neubauer, *Über die Zuverlässigkeit der Bestimmung der Phosphors
als Magnesiumpyrophosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode.* II. Mitte
(Forts. v. **92**. II. 629.) Bei der Bestimmung der P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$ ist darau
achten, daſs der $MgNH_4PO_4$-Nd. weder zu wenig, noch zu viel MgO enthalte;
ersten Falle wird bei starker Glut P_2O_5 flüchtig, im zweiten Falle berechnet m
viel P_2O_5. Den Nachweis von zu viel MgO führt man nach TOLLENS, indem m
in W. suspendierten $Mg_2P_2O_7$-Nd. mit wenig $AgNO_3$-Lsg. versetzt. Es tritt bei
von überschüssigem MgO Gelbfärbung infolge der Bildung von Ag_2PO_4 ein. —
untersuchte nun, unter welchen Umständen der P_2O_5-Nd. die allein brauchbare
$MgNH_4PO_4$ besitzt. Früher (loc. cit.) schon hatte Vf. gezeigt, daſs bei Ggw.
viel NH_4-Salz der Nd. eventuell zu wenig MgO enthält, jetzt zog er den Einf
der gegenwärtigen $MgCl_2$-Menge in den Kreis der Unterss. Es ergab sich,
ohne $MgCl_2$-Überschuſs die gesamte P_2O_5, selbst in konz. NH_4Cl-Lsg. nied
daſs jedoch der Nd. stets zu viel P_2O_5 enthält. Bei Überschuſs an $MgCl_2$ fällt
dann reines $MgNH_4PO_4$ aus, wenn bei seinem Entstehen bloſs gerade so viel
NH_3 vorhanden ist, als zu seiner Abscheidung eben ausreicht. Jeder Überschu
NH_3 bewirkt, daſs der Nd. zu viel MgO enthält. Zu viel MgO wird bei NH_3-Ü
schuſs auch dann erhalten, wenn viel NH_4Cl zugegen ist. Ein Teil der P_2O_5 sc
also bei $MgCl_2$-Überschuſs als $Mg_2P_2O_8$ zu fallen. Die Abscheidung der P_2O_5
reines $MgNH_4PO_4$ scheitert mithin an der Schwierigkeit, jeden NH_3-Überschuſs
Entstehen des Nds. fernzuhalten. Versetzt man nun bei der Molydänmethode
ammoniakalische Lsg. von NH_4-Phosphat und NH_4-Molybdat mit so viel HCl, bi
gelbe Nd. gerade noch verschwindet, so erhält man schlieſslich eine saure, wahrsch
lich freie Phosphormolybdänsäure enthaltende Lsg. Auf Zusatz von $MgCl_2$ und
schüssigem NH_3 bildet sich wahrscheinlich zunächst NH_4-Phosphormolybdat, und
ganz allmählich tritt die Bildung von $MgNH_4PO_4$ ein. Die zur Zers. des Phos
molybdates gerade ausreichende Menge NH_3 ist erklärlich sehr schwierig zu bes
Dadurch wird auch verständlich, daſs der $MgNH_4PO_4$-Nd. oft freie MoO_3 enthält,
sich in dem später zugesetzten NH_3 nicht vollständig l., weil sie mechanisch
$MgNH_4PO_4$ eingehüllt wird. Doppelte Fällung nach PEITZSCH, ROHN und WA
liefert in dieser Hinsicht bessere Resultate, ist aber zu umständlich.

Bei dem Verf. von ABESSER, JANI und MÄRCKER (Z. anal. Chem. **12**. 239) l
die Verhältnisse noch komplizierter, da diese nichts über die Art des Zufügens
Mg-Mischung und NH_3 vorschreiben. Ist das NH_3 der Mg-Mischung so stark,
alle P_2O_5 ohne MgO-Überschuſs ausfällt, so erhält man bei tropfenweisem Zusatz

Mg-Mischung dasselbe Resultat, wie nach WAGNER's Verf. Beginnt die Ausscheidung des Mg-Nds. schon bei $MgCl_2$-Mangel, dauert aber bei $MgCl_2$-Überschufs noch fort, so können exakte, zu niedrige oder zu hohe Resultate erlangt werden, exakte Resultate aber nur durch Ausgleichung entgegengesetzter Fehler. Setzt man tropfenweise unter Umrühren Mg-Mischung und NH_3 zu, so besitzt der Nd. entweder die richtige Zus., oder das Ergebnis wird, namentlich bei schnellem Zutröpfeln, zu hoch, da der Nd. meist erst bei $MgCl_2$-Überschufs entsteht infolge des schwachen, nur $2^1/_2$%ig. NH_3 der üblichen Mg-Mischung.

Aus seinen von zahlreichen analytischen Belegen begleiteten Ausführungen folgert Vf., dafs die Molybdänmethode weder in der Modifikation von PEITZSCH, ROHN und WAGNER, noch in der von ABESSER, JANI u. MÄRCKER völlig zuverlässige Resultate liefert. Aus praktischen Gründen bevorzugt Vf. die erstere Modifikation unter Berücksichtigung der verflüchtigten P_2O_5, deren Menge man durch die Zunahme des mit CaO oder MgO bestrichenen Tiegeldeckels ermitteln kann. Vf. giebt eine Korrektionstafel an, die als Abszissen einer Kurve die durch die Analyse gefundenen Mengen $Mg_2P_2O_7$ anzeigt, als Ordinaten die P_2O_5-Verluste, ausgedrückt als $Mg_2P_2O_7$.

Ausführung der P_2O_5-Bestimmung. P_2O_5 wird nach den bewährten Regeln mit Molybdänlsg. gefällt. Hohes Erhitzen oder zu langes Stehen des gelben Nds. ist zu vermeiden, da sonst freie MoO_3 ausgeschieden wird. Der ausgewaschene Nd. von NH_4-Phosphormolybdat wird in 100 ccm kalter $2^1/_2$%ig. NH_3-Fl. gelöst u. sodann tropfenweise unter Umrühren mit so viel Kubikzentimetern der üblichen Mg-Mischung (55 g kryst. $MgCl_2$ und 70 g NH_4Cl in 1 l $2^1/_2$%ig. NH_3-Fl.) versetzt, als cg P_2O_5 vorhanden sind. Das Zutröpfeln von 10 ccm dauere wenigstens 1 Minute. Nach dem Fällen rührt man den Nd. einmal kräftig um und filtriert ihn nach mindestens dreistündigem Stehen ab, wäscht mit $2^1/_2$%ig. NH_3 bis zum Verschwinden der Cl-Rk. aus, trocknet den Nd. und verbrennt ihn samt Filter im Pt-Tiegel. Nachdem das Filter im schiefliegenden Tiegel verkohlt ist, darf die Hitze so lange nicht über mittlere Rotglut hinausgehen, bis der Nd. ganz weifs erscheint. Nur der vollkommen weifse Nd. darf der Gebläsehitze ausgesetzt werden. Man glüht so lange, bis das Gewicht des Nds. auch nach $^1/_2$ stdg. Glühen völlig konstant bleibt. Reines $Mg_2P_2O_7$ nimmt selbst nach sekundenlangem Glühen um kein $^1/_{10}$ mg ab. Zur gewogenen Menge $Mg_2P_2O_7$ addiere man die entsprechende Korrektionszahl. Die Summe, mit 0,64 multipliziert, ergiebt das Gewicht der P_2O_5. — Diese Vorschrift bezieht sich speziell auf die Molybdänmethode. (Z. anorg. Ch. **4**. 251—65. [Januar] Pommritz. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) HEFELMANN.

L. Garnier, *Die Trennung des Arsens und Antimons.* Nach der Toxikologie von DRAGENDORFF (Übers. von RITTER, Paris 1873. S. 88) soll das gefällte Schwefelantimon in Ammoniak unl. sein, und ein Gemenge von Arsen- u. Antimonderivaten durch die Oxydation mit Natriumnitrat sich in Arseniate u. Antimoniate verwandeln, von denen die ersteren in warmem W. l., die letzteren unl. seien. DRAGENDORFF gründet auf dieses Verhalten eine Trennungsmethode für Arsen und Antimon. Vf. hat diese Trennungsmethode an drei Lgg. von wechselndem Arsen- und Antimongehalt geprüft und gefunden, dafs es unmöglich ist, durch Ammoniak die Schwefelderivate zu trennen, da bei längerer Digestion sich das Arsensulfid u. das Antimonsulfid in Ammoniak lösen und ferner, dafs auch die Trennung der Arseniate und Antimoniate durch kochendes W. nicht das gewünschte Resultat liefert, indem aufser dem Arseniat auch Antimoniat in Lg. geht. Demnach ist das Verf. von DRAGENDORFF praktisch nicht verwendbar und allein das Verf. von RITTER (Praktische Chemie, Paris 1874. S. 185) brauchbar. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 3. 97—99.) FROMM.

Stefan Györy, *Neue volumetrische Methode zur Gehaltsbestimmung der Fowler'-*

schen Lösung und des Brechweinsteins. Die bisherigen jodometrischen Bestim… werden in alkal. Lsg. ausgeführt. Da Vf. findet, daſs bei Ggw. von Amm… carbonat die Titration des Brechweinsteins keine scharfe Endreaktion giebt, … er, in saurer Lsg. zu titrieren. Verwendet wird $^1/_{10}$-Normal-Kaliumbromat… ($KBrO_3$) als Oxydationsmittel und ein Tropfen einer Methylorangelsg. (1 : 100… Indikator. Die zu titrierende Fl. wird mit KBr und HCl angesäuert. Das … kann auch weggelassen werden. Die Endreaktion ist sehr scharf, da auf Zusatz … Tropfens die Rosafärbung verschwindet, und die Lsg. farblos wird, und auf … eines weiteren (überschüssigen) Tropfens die Lsg. durch ausgeschiedenes Br … wird. Die Reaktionsgleichungen sind die folgenden·

$$2KBrO_3 + 2HCl + 3As_2O_3 = 2KCl + 2HBr + 3As_2O_5,$$
$$2KBrO_3 + 2HCl + 3Sb_2O_3 = 2KCl + 2HBr + 3Sb_2O_5.$$

Zur Bereitung der $^1/_{10}$-Normal-Kaliumbromatlsg. werden 2,785 g $KBrO_3$, bei … getrocknet, zu 1000 ccm gelöst. (Z. anal. Chem. **32**. 415—21. 4/8. … II. Univ.-Lab.) Fr…

Otto Pettersson und **August Smitt**, *Über eine neue Methode zur Besti… von Kohlenstoff im schmiedbaren Eisen und Stahl.* (Z. anal. Chem. **32**. 385… — C. **93**. II. 149.) Ar…

G. Lunge, *Über die gasvolumetrische Bestimmung des Kohlenstoffes in St… Eisen.* Vf. weist den Tadel zurück, der in Wedding's „Ausführl. Handb. der E… hüttenkunde" über das von ihm und Marchlewski beschriebene Verf. (**91**. II. … zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen ausgesprochen wird. Nicht bei … vom Vf. angegebenen, sondern bei der Wiborgh'schen Methode würde mit … kleinen Mengen gearbeitet, immerhin seien kleine Quantitäten CO_2 genauer zu m… als zu wägen. Die Schwierigkeit der Handhabung der Gabelklammer ist durch … Konstruktion des vom Vf. beschriebenen mechanischen Stativs (**93**. I. 1) ge… (Stahl u. Eisen **13**. 655—56. Nr. 15. August. Zürich. Polytechn. Lab.) Fr…

Alex. Classen, *Zur Trennung des Kupfers von Wismut.* Gegenüber En. S… und J. Saltar weist Vf. darauf hin, daſs die von diesen bemängelten Angaben … die Trennung des Cu von Bi in Vfs. Buche über Elektrolyse nicht von ihm … herrühren, daſs jedoch an zwei anderen Stellen des Buches ausdrücklich hervorge… wird, daſs bei Ggw. von Bi aus salpetersaurer Cu-Lsg. Anteile von Bi in den C… eingehen. Diese Beobachtung haben aufser dem Vf. schon W. Hampe und v. … bukow gemacht. Auch die Trennung von Bi und Pb und diejenige von Bi … aus der mit HNO_3 versetzten Lsg. ist in soweit keine vollständige, als stet… bezw. Hg mit BiO_3 auf der positiven Elektrode ausgeschieden wird. (Z. anorg… **4**. 234—35. Aachen.) Hefelma…

J. P. Karplus, *Zur Essigsäureferrocyankaliumreaktion im Harn (Sch… Nitritreaktion)* (**93**. I. 780. 955. 956). Bei der Eiweifsprobe im Harn mit … cyankalium u. Essigsäure tritt auf Zusatz der letzteren sehr häufig eine Gelbf… ein, welche man sich bisher nicht zu erklären vermochte. Auf Veranlassung … Prof. Mauthner untersuchte Vf., ob die erwähnte Gelbfärbung nicht etwa … Nitriten herrühre. Mehr als 100 Harne von Gesunden u. Kranken, die unmitt… nach der Entleerung mit Essigsäure und Ferrocyankalium geprüft wurden, … durchwegs ein negatives Resultat, welches noch durch die Griess'sche Rk. (Sa… säure und α-Naphtylamin) kontrolliert u. bestätigt werden konnte. Darauf … Harnproben untersucht, welche innerhalb der letzten 24 Stunden gesammelt … waren; 70 Harne gaben sowohl die Schäffer'sche, als auch die Griess'sche … Jodzinkstärkereaktion. Die Schäffer'sche Nitritreaktion steht für die Harn…

suchung an Empfindlichkeit der Rk. mit Jodzinkstärke und verd. H_2SO_4, offenbar infolge der Eigenfarbe des Harnes, etwas nach.

Die oben erwähnte Gelbfärbung der Harne bei der Eiweifsprobe beruht also auf der Ggw. von Nitriten. Ikterische Harne, frisch auf Nitrite geprüft, verhielten sich negativ. Von 12 ikterischen Harnen, die einige Stunden gestanden hatten, wurden 6 auf Zusatz von Essigsäure grün. Als der Gallenfarbstoff nach HUPPERT's Vorschrift mittels Kalkmilch entfernt worden war, gaben die 6 Proben, welche mit Essigs. grün geworden waren, die Nitritreaktionen. Will man aus dem Grünwerden eines ikterischen Harnes nach Säurezusatz auf die Ggw. von Biliprasin schliefsen, so hat man sich zu überzeugen, dafs Nitrite darin nicht vorhanden sind. In Harnen von Patienten, die Jodnatrium genommen hatten, traf das Freiwerden von Jod immer zusammen mit dem Vorhandensein von Nitriten. Das vom Vf. beschriebene Harnbakterium (**93**. I. 484), welches aus dem Neutralschwefel H_2S und wahrscheinlich auch Methylmerkaptan entwickelt, besitzt die Fähigkeit, Nitrate zu Nitriten zu reduzieren. (Centr.-Bl. f. klin. Med. **14**. 577—81. 15/7. Wien.) PROSKAUER.

Ernest Milliau, *Die Methoden der Prüfung von Fetten und Ölen.* Der Vf. teilt seine als Leiter des Marseiller Laboratoriums gemachten Erfahrungen über Fettunterss. mit. Wenn man ein Öl nach den gewöhnlichen Methoden für verdächtig halten mufs, ist es, bevor man ein Urteil abgiebt, nötig, erst die Verunreinigungen zu entfernen und dann die Proben zu wiederholen, da die für jedes Öl charakteristischen Eigenschaften und Rkk. im Stiche lassen, wenn zufällige Verunreinigungen beigemengt sind. Die Reinigung geschieht durch Waschen mit h. W. oder mit A., zuweilen mit wenig Natronlauge und Aussalzen der Emulsion durch Kochsalz. Die Methoden müssen dem besonderen Falle angepafst sein. Zu berücksichtigen ist, dafs auch neutrale Fette beträchtliche Mengen A. auflösen, und dafs, wenn man mit A. gewaschen hat, letzterer durch Erwärmung entfernt werden mufs. Gewisse Fettsäuren, z. B. die des Baumwollsamen- und Sesamöls, geben lebhaftere Rkk., wenn sie eben aus den Salzen abgeschieden sind, als nach dem Schmelzen und der Entwässerung.

Der Vf. beschreibt die Art der Ausführung folgender Operation: Bestimmung vom D., Einw. nitroser Dämpfe, Temperaturerhöhung bei der Verseifung durch H_2SO_4, Jodzahl, Erstarrungspunkt, F. der Fettsäuren, E. der Fettsäuren (Titer), Sättigungszahl, Löslichkeit in absolutem A. Bei der Untersuchung von *Olivenöl* giebt die Best. vom D., der Einw. von nitrosen Dämpfen und die Verseifung durch H_2SO_4 nicht die Möglichkeit, geringere Beimengungen als von 10% an Erdnufs-, Sesam-, Baumwollsamen- und Mohnöl zu erkennen. Die Ggw. von *Erdnufsöl* wird durch Darst. der Arachinsäure, F. 75°, nachgewiesen. Man verseift 20 g des Öls durch 20 ccm Natronlauge von 36° B., die durch 100 ccm 90%igen A. verd. wird. Die Seife wird durch Bleiacetat gefällt, der Niederschlag zur Entfernung des Bleioleats mit Ä. geschüttelt und mit HCl zersetzt. Die Fettsäuren werden mit W. gewaschen, getrocknet und in 40 ccm 90%igem A. gel.; durch einen Tropfen HCl bei 15° wird die Arachinsäure gefällt. Zur Prüfung auf Sesamöl behandelt man die Fettsäuren mit HCl und Zucker, womit die Fettsäuren des Sesamöls eine rote Färbung geben. Es kann hierdurch die Ggw. von nur 1% Sesamöl in allen Fetten und Seifen nachgewiesen werden (vgl. **88**. 1251). Die von dem Vf. zum Nachweis des Baumwollsamenöls angegebene Methode ist (**88**. 693. 1297) beschrieben worden. Sie beruht auf der Reduktion von Silbernitratlösg. durch die Fettsäuren des Baumwollsamenöls. Ähnliche Methoden können auch zum Nachweis dieser Öle in anderen Fetten benutzt werden. Um einen Gehalt von Ricinusöl im Sesamöl nachzuweisen, schüttelt man 10 ccm mit 4 Tropfen H_2SO_4 von 66° Bé. und einem Tropfen HNO_3 bei 40° C. Reines Sesamöl schwärzt sich augenblicklich, während solches, welches Ricinusöl enthält, trübe gelb bleibt. In anderen Ölen kann Ricinusöl durch seine Unlöslichkeit im

PAe. nachgewiesen werden. Man schüttelt 1 ccm des Öls mit 2 ccm PAe. u. kühlt auf —16° C. ab. Die M. erstarrt in wenigen Minuten, u. Ricinusöl scheidet sich aus, während die Fl. homogen bleibt, wenn kein Ricinusöl zugegen ist.

Zum Nachweis von fremden Beimengungen zu Kokosnufs- und Palmkernöl benutzt man die Löslichkeit in absolutem A. Bei 30—31° löst sich 1 Volum Kokosnufsöl in 2 u. 1 Volum Palmkernöl in 4 Volumen absolutem A., während die geringste Beimengung fremder vegetabilischer oder tierischer Öle diese Löslichkeit verringert, aber nicht proportional der fremden Beimengung, sondern in weit stärkerem Mafse. Diese Methode ermöglicht auch den Nachweis der Reinheit von Ölkuchen. Das Karitéöl, welches aus dem französischen Sudan stammt, bildet mit Natron eine äufserst harte Seife, und die Fettsäuren haben E. 52,5°. Der Vf. bespricht kurz die Unters. von tierischen Fetten, wie Butter, Talg, Schweinefett, Fischöl, sowie von Harzen, Harzölen und Oleïn. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 153—72. New-York. Section. [29/5.].) BODLÄNDER.

W. Fahrion, *Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode.* Wie der Vf. (**92**. II. 811) gezeigt hat, und wie die Verss. von GANTTER (**93**. I. 804. 805) bestätigen, findet bei der Einw. einer alkoh. Jodsublimatlsg. auf die Chlf.-Lsg. eines Öls nicht nur zur Sättigung doppelter Bindungen Jodverbrauch statt, sondern auch für gewisse Nebenrkk. Der Vf. prüfte, ob auch der Alkohol an diesen Nebenprozessen beteiligt sei, und fand, als er Jod und Sublimat statt in Äthyl- in Methylalkohol löste und die Lsg. längere Zeit stehen liefs, dafs zwar auch die methylalkoholische Lsg. immer schwächer wird, aber in weit geringerem Grade als die Lsg. in Äthylalkohol, u. dafs ferner die Abnahme des Titers eine gleichmäfsigere ist. Trotzdem ergaben Vers. mit Ricinusöl unter Anwendung von Methylalkohol als Lösungsmittel zu hohe Jodzahlen, und es ist somit bei den Nebenprozessen auch das Öl selbst beteiligt. Auch Wärme und Licht erhöhen die Jodzahlen. (Chem.-Ztg. **17**. 1100. 2/8.) BODLÄNDER.

F. Gantter, *Unterscheidung der Naturbutter von Margarine.* Bei der Schwefelsäureprobe (**93**. I. 804) färbt sich reines Butterfett nur strohgelb bis rotgelb, während Erdnufsöl, welches zur Bereitung von Margarine verwendet wird, sich dunkelbraunrot färbt. Bei der Jodaddition zeigt reines Butterfett eine sehr niedrige Zahl (15), Erdnufsöl eine sehr hohe (50). Vf. stellt die Anforderung, dafs a. reines Butterfett sich bei der Schwefelsäureprobe nur strohgelb bis rotgelb färben u. b. keine höhere Jodzahl als 16 zeigen darf. (Z. anal. Chem. **32**. 411—13. 4/8. Heilbronn.) FROMM.

C. Alexander, *Über die Unbrauchbarkeit der Salpetersäurealkoholprobe zur Differenzialdiagnose zwischen Eiweifs- und Harzsubstanzen im Harn.* Mittels Salpeters. gefälltes Acidalbumin ist unter Umständen in A. l., u. daher können sich erhebliche Eiweifsmengen (bis zu 0,4%) dem Nachweis entziehen. Zum Nachweis von Harzsubstanzen (nach Gebrauch von Balsamen, Ol. Santali) genügt der Zusatz von verd. Essigs. oder Salzs. zum Harn. Trübung in der Kälte, Klärung beim Erwärmen beweist Harnsäuren. Der mit Salzs. versetzte Harn färbt sich beim Erhitzen bald rosen-, bald purpurrot, violett, bezw. rötlichbraun. Beim Schütteln mit Ä. geht der Farbstoff teilweise in diesen über; der Ätherauszug hat auch den spez. Geruch der betreffenden Harze.

Zum Nachweis von Eiweifs, resp. Mucin (Nucleoalbumin) neben Harzsäuren dienen drei Proben. Die eine, mit HCl versetzt und erhitzt, beweist bei positivem Ausfall der Klärung der zuvor erfolgten Trübung und beim Eintritt der Farbenrk. die Anwesenheit von Harzsäuren. Eine zweite, kalt mit Essigsäure versetzt, deutet durch eine auch bei Essigsäureüberschufs nicht schwindende Trübung auf Mucin. Die dritte Harnprobe wird erhitzt u. dann mit $^1/_3$ Vol. Salpeters. versetzt: Trübung beweist Eiweifs, da einerseits die Harzsäuren sowohl durch die übersch. Salpeters., als

auch durch Erhitzen der sauren Lsg. nicht mehr in Erscheinung treten, andererseits Mucin bei Salpetersäureüberschufs nicht ausfällt. (Dtsch. med. Wchschr. 1893. Nr. 14: Centr.-Bl. f. med. Wiss. **31**. 435—36. 1/7.) PROSKAUER.

Marpmann, *Untersuchung echter ätherischer Öle (sicilianischer Essenzen).* Die äther. Öle der Rutaceen, welche auf Sicilien, in Süditalien, in Spanien u. Frankreich fabriziert werden, sollen oft schon bei der Fabrikation mit Terpentinöl verfälscht werden. Der Nachweis der Fälschung ist sehr schwer, und Vf., dem Muster von, laut Attest, reinen Ölen zur Verfügung stehen, sucht nach Rkk. und Proben auf Reinheit. Für ein gutes Citronenöl ist 1. D^{15}. 0,8587, 2. Rotation +62°, 3. der Brechungsindex 1,476 und 4. das Verhalten gegen Krystalle von KJ mafsgebend, und zwar am meisten der Brechungsindex, da alle Koniferenterpene einen höheren Koeffizienten haben, und das Verhalten gegen KJ, da alle Mischungen mit Terpentinöl das Jodkalium dunkelbraun färben. Das reine Bergamottöl, D^{15}. 0,8805, Brechungsindex 1,467, färbt Jodkalium gelblich und zeigt im Oleorefraktometer eine blaue Zone von 60—63°. Mit dem Alter des Öles wird sein wirksamer Bestandteil, das Linalool, zersetzt. Das Ol. Aurantii dulce, D. 0,8498, Rotation + 96°, Brechungsindex 1,474, zeigt im Oleorefraktometer die blaue Zone von 70—75° bei 35° C. Jodkaliumkrystalle werden nicht verändert. Ein gutes Terpentinöl, D. 0,876, Rotation +11°, Brechungsindex 1,471, schwärzt Jodkalium schnell und zeigt bei 35° im Oleorefraktometer die blaue Zone von 67—72°. (Pharm. Ztg. **38**. 466—67. Nr. 60. 29/7. Leipzig.) FROMM.

Ferd. Klug, *Über eine neue Art der quantitativen Bestimmung von Eiweifs.* Zu 4 ccm der eiweifshaltigen Fl. werden 2 ccm konz. NaOH und 4 Tropfen einer 10%ig. Kupfersulfatlsg. gegeben. Nachdem gut durchgeschüttelt ist, wird filtriert und im Filtrat die Stärke der Biuretfärbung mit Hilfe des GLAN'schen Spektrophotometers bestimmt, wie es bei NEUBAUER u. VOGEL (9. Aufl. S. 415—423) in der „Analyse des Harns" vorgeschrieben ist. Diese Methode giebt genauere Resultate, als alle anderen, mit Ausnahme der Koagulationsmethode, und ermöglicht die Ausführung einer Bestimmung in ¼ Stunde. Auch zu Eiweifsbestimmungen im Harn ist dieses Verf. zu benutzen, indem bei einem Überschufs an Kupfersulfat der gröfste Teil des Harnfarbstoffes mit niedergerissen wird oder nach der Methode von VIERORDT (Die Anwendung des Spektralapparates, Tübingen 1893. S. 51) die Menge des in der Lsg. enthaltenen Harnfarbstoffes neben dem Albumin bestimmt wird. (Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 227—31. 1/7. Budapest.) FROMM.

F. Gantter, *Die Wertbestimmung des Leimleders.* Durch Auflösen des Leimgutes in W., dem einige Tropfen NaOH zugesetzt sind, und Bestimmen des unl. Rückstandes erhält man den Wert für die „groben Verunreinigungen". Durch Eindampfen eines aliquoten Teiles der Lsg., Wägen und Bestimmung der Asche wird die Zahl für den „Rohleim" gefunden. Aus einem anderen aliquoten Teile der Lsg. wird mit Tannin der Leim gefällt und abfiltriert. Im Filtrat ist aufser dem geringen Tanninüberschufs der „Nichtleim". Das Tannin wird durch Hautpulver entfernt und das Filtrat eingedampft. Durch Wägen wird nun der „Nichtleim" bestimmt. Die Differenz der Werte für „Rohleim" und „Nichtleim" ist die Zahl für „reinen Leim". (Z. anal. Chem. **32**. 413—15. 4/8. Heilbronn.) FROMM.

Technische Chemie.

Oma Carr, *Die vorherrschende organische Säure im Saft der Zuckerhirse.* Beim Eindampfen des Saftes der Zuckerhirse bildet sich häufig ein Kesselstein, der gröfstenteils aus *Magnesiumcitrat* besteht. Die früher von PARSONS in ähnlichen Absätzen

gefundene Akonitsäure scheint durch die Erhitzung während der Fabrikation aus der Citronensäure entstanden, nicht aber in dem Saft der Zuckerhirse enthalten zu sein. (Chem. Soc. of Washington [11/5.*]: J. Amer. Chem. Soc. **15**. 144—51. U. S. Dep. of Agriculture.) BODLÄNDER.

L. Lindet, *Einfluſs der Acidität des Mostes auf die Zusammensetzung des Phlegmas.* Das Phlegma, das bei der Dest. von Mosten zurückbleibt, die gleich bei dem Beginne der Gärung angesäuert worden sind, enthält weniger höhere Alkohole, als das Phlegma aus nicht angesäuerten Mosten. Diese enthalten aber weniger Basen, flüchtige Säuren und Äther und müssen als die besseren angesehen werden. Es ist in der That leicht, nach dem vorhandenen Rektifikationsverfahren die höheren Alkohole vollständig abzuscheiden, die Abscheidung der Basen, Säuren und namentlich der Ä. bietet aber die gröfsten Schwierigkeiten. (C. r. **117**. 122—25. [10/7.*].) SACHSSE.

Jégou, *Beiträge zur Kenntnis mannithaltiger Weine und Bestimmung des Mannits.* Der Mannitgehalt algerischer Weine wurde von CARLES einer Verfälschung derselben mit Feigenwein zugeschrieben, während andere Vff. behaupten, dafs bei einer Temperatur, welche dem Saccharomyces schadet, eine Umwandlung der Glukose in Mannit eintreten kann. Vf. hat zuverlässig unverfälschte Weine von Milianah, einer Gegend, in welcher der Feigenbaum nicht kultiviert wird, vom Jahre 1892 untersucht. Diese Weine haben unter dem Einfluſs des Sirocco eine fehlerhafte Gärung durchgemacht und enthalten, obwohl unverfälscht, bis über 8 g Mannit im Liter. Gleichwohl wird davor gewarnt, diese Weine zum Verschneiden zu benutzen, weil sie sich unvermeidlich verändern und schädliche Keime mit sich führen. Zur Bestimmung des Mannits verfährt Vf. folgendermafsen: 240 ccm Wein werden zur Vertreibung der flüchtigen Säuren gekocht, darauf wird tropfenweise eine verd. Lsg. von Kaliumcarbonat zugesetzt, bis die Fl. eine grünliche Farbe annimmt. Nach dem Zusatz von 20 g Tierkohle wird abermals aufgekocht und durch basisches Bleiacetat und destilliertes W. das ursprüngliche Volum wieder hergestellt. Nach dem Filtrieren wird das Blei durch H_2S gefällt und abermals filtriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingeengt und alsdann in die Kälte gestellt. Nunmehr bildet der Mannit die charakteristischen Krystalle, welche zwischen Filtrierpapier getrocknet und mit wenigen Kubikzentimetern einer gesättigten Mannitlsg. in 85% A. gewaschen werden. Der Mannit wird endlich auf einem tarierten Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Enthält der zu untersuchende Wein mehr als 3 oder 4 g Glucose, so mufs dieselbe vor der Unters. durch Einsaat von Bierhefe entfernt werden. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 103—7.) FROMM.

Munsche, *Die scheinbare Salicylsäurereaktion des isomaltosereichen Malzauszuges der Karamel- und gewöhnlichen Farbmalze.* Bei einer Unters. des UHLMANN'schen sogen. isomaltosereichen Malzauszuges mit den Hefen Saaz und Frohberg verliefen die Gärungen äufserst langsam, so dafs Vf., die Ggw. von Konservierungsmitteln vermutend, auf Salicylsäure prüfte. Die Prüfung des Auszuges durch Ausschütteln desselben mit Ä. und Zusatz von Eisenchlorid zu dem äth. Auszug gab zwar deutliche Violettfärbung, indes ist trotz dieser Rk. ein Salicylsäurezusatz zu dem Malzauszuge ausgeschlossen. Auch Karamelmalze und Farbmalze anderer Herkunft ergaben diese scheinbare Salicylsäurereaktion. Es scheint, als ob sich bei den höheren Darrtemperaturen Stoffe im Malz bilden, die sich gleich dem Phenol durch Eisenchlorid violett färben, es entstehen vielleicht ähnliche Prodd., wie bei der trockenen Dest. Auch mit derartigen Zusätzen hergestellte Biere geben eine deutliche Salicylsäurereaktion, ohne dafs ein absichtlicher Zusatz von Salicylsäure stattgefunden hätte. Es ist daher bei einem Nachweise von einem absichtlichen Zusatze von Salicylsäure zum Biere auf die zu demselben verwendeten Farbmalzzusätze Rücksicht zu nehmen.

Die Frage, welcher Natur die die Phenolreaktion bedingenden Substanzen sind, und auf welche Weise dieselben entstehen, bleibt vorläufig noch offen. (Wchschr. Brauerei **10**. 739—40. 14/7.) SACHSSE.

W. Tischtschenko, *Über die Zusammensetzung der russischen Brauergerste.* Vf. veröffentlicht die Analysen von 62 Gerstenproben aus verschiedenen russischen Gouvernements, unter denen 41 von ihm selbst ausgeführt. Nach dem Proteïngehalte unterscheidet er die Polnische, Zarizynsche und Tscheremissische Gerste. Die teure „Südwest"gerste liefern die Gouvernements Gublin, Wolhynien u. der südliche Teil des Kiew'schen; die aus den südlichen Gouvernements mit 15,7—17,5% Proteïn ist zum Brauen untauglich. Aus allem ist zu ersehen, daſs nur das Weichselgebiet und die westlichen Gouvernements eine der ausländischen an Güte nahekommende Gerste liefern; die aus den übrigen Teilen Rufslands ist zu N-reich. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 163—69. 4/3. [8/4.*] St. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Blum, *Über die Verarbeitung des Ammoniakwassers.* Für kleinere Gasfabriken des nordöstlichen Deutschlands empfiehlt es sich nicht, Ammoniumsulfat zu bereiten, sondern es ist ratsamer, das Ammoniakw. durch Destillation über Kalk auf 15% zu konzentrieren und dieses an die chemischen Fabriken zur weiteren Verarbeitung zu liefern. Die aus den Sättigungskästen abziehenden übelriechenden Gase läſst man zur Vorwärmung das dem Kolonnenapparat zufliefsende Ammoniakwasser, passieren u. von oben in einen Cylinder treten, in welchem sie mit einem Wasserspray zu Boden fallen u. so weit als möglich kondensiert werden. Der Rest zieht unter die Feuerung. (J. f. Gasbel. **36**. 425—26.) BODLÄNDER.

Aguitton, *Verbrennungswärmen des Steinkohlengases und ihre Beziehungen zur Leuchtkraft.* Man hat bis jetzt vielfach angenommen, daſs die in dem Gas enthaltenen, die Leuchtkraft bedingenden KW-stoffe in viel zu geringer Menge vorkämen, als daſs sie Einfluſs auf die Verbrennungswärme haben könnten. Die Verbrennungswärme hat man allgemein zu 5500 cal. pro 1 cbm Gas unter normalen Druck- und Temperaturverhältnissen angenommen. Dem ist indes nicht so, Vf. zeigt vielmehr, daſs jedes Gas von bestimmter Leuchtkraft auch eine bestimmte Verbrennungswärme hat, die dieser Leuchtkraft entspricht. Die Leuchtkraft wurde bestimmt mittels des üblichen Photometers von DUMAS u. REGNAULT, zur Bestimmung der Verbrennungswärme wandte Vf. die von MAHLER für industrielle Zwecke modifizierte calorische Bombe von BERTHELOT an. Die Leuchtkraft, wie sie in der folgenden Tabelle angegeben ist, ist die Intensität in Dezimalkerzen von 100 l Gas, die in einer Stunde verbrannt werden, daneben ist der entsprechende photometrische Titer nach dem vorgeschriebenen Photometer angegeben. Die Verbrennungswärme in cal. bezieht sich auf 1 cbm Gas bei 15° und 760 mm in trockenem Zustande, der entstandene Wasserdampf ist als kondensiert und bei konstantem Volum angenommen. Vf. hat mehr als 100 Gasproben von verschiedenem Gehalt untersucht. Aus allen Resultaten wurde eine Kurve konstruiert, als deren Abszissen die Intensitäten in Kerzen, u. als deren Ordinaten die Verbrennungswärmen benutzt wurden. Die Kurve bildet nahezu eine Gerade, deren Gleichung durch die Formel:

$$C = I \times 352{,}6 + 2280$$

dargestellt wird. In dieser bedeutet C die Verbrennungswärme und I die Intensität in Dezimalkerzen. Die Formel ist nur in gewissen Grenzen anwendbar, und zwar von I = 5 Kerzen bis I = 15 Kerzen. Die Beziehung zwischen der Leuchtkraft und der Verbrennungswärme ergiebt sich aus folgender Tabelle:

Intensität	Photom. Titer	Verbr.-Wärme	Intensität	Photom. Titer	Verbr.-Wärme	Intensität	Photom. Titer	Verbr.-Wärme
15	64	7569	11	87,2	6158	7,5	128	4924
14,5	66,2	7392	10,5	91,4	5982	7	137	4748
14	68,5	7216	10	96	5806	6,5	147,6	4572
13,5	71,1	7040	9,6	100	5665	6	160	4395
13	73,8	6864	9,14	105	5503	5,5	174,5	4219
12,5	76,8	6687	9	106,6	5453	5	192	4043
12	80	6511	8,5	112,9	5277			
11,5	83,4	6335	8	120	5101			

Die Verss. beweisen, daſs die Verbrennungswärme des Leuchtgases in enger Beziehung zu seiner Leuchtkraft steht. Hiernach ist ein Gas, dessen Verbrennungswärme man genau kennt, weil man sie durch die Bombe genau bestimmen kann, ebenso gut, wenn nicht besser definiert, als durch seine Leuchtkraft, die nach dem angewandten Brenner und selbst nach dem Versuchsansteller schwankt. Da man das Gas nicht nur zum Beleuchten, sondern auch zum Erhitzen und als Kraftquelle anwendet, so ist es besser, seinen Wert nach dem calorimetrischen Vers. zu bestimmen, die diesen Wert nicht nur als Lichtquelle, sondern auch als Wärme- und Kraftquelle giebt. (C. r. **117**. 56—58. [3/7.*].) SACHSSE.

Walter D. Field, *Pyroxylin, seine Fabrikation und Anwendungen*. I. Der Vf. bespricht auf Grund von Litteraturangaben die Eigenschaften verschiedener Pflanzenfasern, die dieselbe für die Nitrierung mehr oder minder geeignet machen. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 140—44.) BODLÄNDER.

Heinrich Biltz, *Über Sprengstoffe*. Nach FR. ABEL können viele Sprengstoffe zu vollständiger Explosion nur durch Vermittlung eines Initialzünders, d. h. durch Explosion eines zweiten Sprengstoffes gebracht werden, für sich allein dagegen nicht. Wenn man z. B. etwas Nitroglycerin in eine dünnwandige Kapillare aufsaugt und durch Hineinbringen in eine Flamme explodieren läſst, so bleibt in dem unversehrten Teil des Röhrchens immer etwas unzersetztes Nitroglycerin zurück. Noch auffallender ist die Unvollständigkeit solcher Explosionen, wenn man einseitig geschlossene Glasröhrchen von ca. 12 cm Länge, 3 mm innerem Lumen und 1 mm Wandstärke zu zwei Drittel mit gepreſstem Dynamit, Schieſsbaumwolle oder dergl. füllt u. an einem Ende vermittels des galvanischen Stromes Explosion hervorruft. Es findet dann nur in nächster Nähe dieser Stelle Explosion statt, der Rest des Sprengkörpers bleibt unverändert. Es scheint somit eine Eigenschaft gewisser Sprengstoffe zu sein, ihre eigene Explosion schlecht zu leiten. Hiernach ist die von ABEL aufgestellte Hypothese, daſs die Wirkung des Initialzünders auf einer gewissen Verwandtschaft oder Synchronismus der Explosionswelle beruhe, hinfällig, denn dann müſste ja jeder Sprengstoff selbst sein bester Initialzünder, d. h. Leiter der Explosion sein. Das Wesen der Initialzündung besteht darin, daſs der Sprengstoff durch die Explosion eines anderen, momentan sich zersetzenden, meist Knallquecksilber, in seiner ganzen Masse fast gleichzeitig zur Explosion gebracht wird, wodurch eben die Wirkung eine äuſserst heftige wird. Immerhin ist auch hier in unmittelbarer Nähe des Initialzünders die Wirkung am heftigsten, wie interessante Verss. von M. v. FÖRSTER in der Fabrik von WOLF & Co. in Walsrode zeigen. Ein hoher Bleicylinder mit enger Bohrung wurde mit Schieſsbaumwolle gefüllt u. die Ladung durch Knallquecksilber an einem Ende zur Explosion gebracht. Die Ausbauchung war an dem anderen Ende des Cylinders geringer als in der Nähe des Initialzünders. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1378—83. Univ.-Lab. Greifswald.) MUHLERT.

A. Pears jun., *Die Zusammensetzung einer Probe von in England gewachsener Jutefaser.* (J. Chem. Soc. London. **63**. 964—68. — C. **93**. II. 307.) AREND T.

August Harpf, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Vorgänge beim Sulfitverfahren.* Der Vf. giebt eine sehr anschauliche Darstellung der Vorgänge bei der Cellulosegewinnung aus Holz nach dem Sulfitverfahren. Über die wichtigsten, durch eigene Versuche des Vfs. gewonnenen Ergebnisse ist bereits (**92**. II. 1059) berichtet worden. Bei der übergaren Kochung findet eine bedeutende Abnahme von Kalk statt, indem derselbe als Sulfit ausfällt; eine Oxydation der SO_2 erfolgt hierbei ebenso wenig wie bei der normalen Aufschliefsung des Holzes. Vielmehr ist der Hauptprozefs eine Reduktion der SO_2, die sich durch Ausscheidung von Schwefel kennzeichnet. Die Ablauge färbt sich dabei dunkel, und der mit überkochter Ablauge in Berührung kommende Zellstoff nimmt die Farbstoffe auf und wird dadurch braun bis dunkelbraun gefärbt. Das beim Übertreiben aus den Kochern entweichende Abgas besteht fast ausschliefslich aus SO_2 und Wasserdampf und wird am besten zur Darstellung einer an SO_2 reicheren Lauge benutzt, durch welche man die Turmlauge anreichern kann. (Leipzig 1893. GUST. FOCK. 44 S. Eingesandt v. Vf.) BODLÄNDER.

Litteratur.

Dafert, Dr. F. W. Relatorio annual do Instituto Agronomico do Estado de São Paulo (Brazil) em Campinas 1892. 4°. 215 S. P. Paulo 1893. Der Jahresbericht über die Arbeiten des Landwirtschaftlichen Instituts von São Paulo in Brasilien enthält aufser Mitteilungen, die sich auf Landwirtschaft, Gartenbau, Weinbau, Hygiene, Meteorologie und Volkswirtschaft beziehen, auch mehrere Untersuchungen von chemischem Interesse, von denen folgende hervorgehoben werden sollen: Mineralstoffe des Kaffees, Nährwert einiger neuen Futterstoffe, Analyse einiger Bodenarten von São Paulo, Stickstoffbestimmung im Boden, Analyse von Materialien für Leuchtgasbereitung, Untersuchungen einheimischen Bieres, Analyse eines für Cementbereitung geeigneten Mergels, Analyse von Torf und Analyse von Thon für Briquettefabrikation. Der Bericht ist mit zahlreichen Tafeln ausgestattet. —g—

Brockhaus' Konversationslexikon. Die Barrikadenkämpfe in Paris und das neue franz. Militärgesetz haben Frankreich wieder einmal in den Vordergrund des Interesses gerückt. Da ist es sehr erwünscht, dafs soeben der 7. Band der Jubiläumsausgabe von BROCKHAUS' Konversationslexikon erscheint, welcher Frankreich und den damit in Verb. stehenden Artikeln nicht weniger als nahezu 300, durch 11 Tafeln und Karten illustrierte Spalten widmet, in denen das Gesamtwissen der Ggw. über Frankreich konz. enthalten ist. Wir machen besonders auf den durch zwei Dislokationskarten erläuterten Artikel „Französisches Heerwesen" aufmerksam, der viel zu denken giebt, ferner auf „Französische Kunst" mit 6 Tafeln und „Französische Eisenbahnen". Das Militärische tritt im 7. Bande stark hervor, da derselbe die Artikel „Geschosse" und „Geschütze" enthält. Sie sind durch neun Tafeln und 67 Textbilder illustriert u. bieten, da sie von hervorragenden Mitgliedern des preufsischen Generalstabes bearbeitet sind, die beste Gewähr für Richtigkeit. Der Bedeutung der Technik in unserer Zeit Rechnung tragend, giebt dieser neue Band unter 60 Tafeln und 282 Textabbildungen nicht weniger als 12 Tafeln und 183 Textfiguren zu den aufserordentlich präzis und doch auch dem Laien verständlich abgefafsten technischen Artikeln, unter denen wir nur „Gasbeleuchtung" und die damit zusammenhängenden Stichworte nennen wollen. Auf gleicher Höhe stehen die naturwissenschaftlichen u. geographischen Artikel. Einen Beweis von der ausgezeichneten Ausführung speziell der Chromotafeln giebt die Tafel „Giftschlangen". Gerade zu jetziger Jahreszeit werden die beiden hübschen Chromos der einheimischen Giftpflanzen interessieren, nach denen jedes Kind diese Arten zu erkennen vermag. Der Kunst sind 8 Tafeln gewidmet, darunter eine hervorragend schöne Chromotafel,

Rauch's berühmtes Berliner Monument Friedrichs des Grofsen, u. eine Bronzedruck, die bekannte Erzthüre Ghibertis in Florenz darstellend. Wie ausgezeichnet Handel und Volkswirtschaft bearbeitet sind, beweisen Artikel wie „Freihandel", „Gebrauchsmuster", „Geld" u. a. m. Interessant ist der Artikel „Gemeindehaushalt", welchen eine Tabelle begleitet, aus der hervorgeht, dafs unter allen europäischen Grofsstädten München die gröfsten Einnahmen und Ausgaben per Kopf hat, dafs die gröfsten Ausgaben für Schulwesen (per Kopf) Frankfurt a. M. leistet. Sehr lesenswert ist der Artikel „Geheimmittel", der eine ausführliche Aufzählung der hauptsächlichsten Mittel mit dem Nachweise ihrer Schädlichkeit oder Wertlosigkeit enthält. Der biographische Teil ist wieder sehr gut vertreten, wie dies die Artikel „Friedrich Barbarossa", „Friedrich der Grofse", „Franz Joseph I." u. a. m. beweisen.

Wir begrüfsen auch diesmal wieder den neuen Band von Brockhaus' Konversationslexikon als ein Muster gedrängter sorgfältiger Zusammenstellung des Wissens der Ggw. in unübertroffen kunstvoller Ausstattung. —r.

Seelig, Dr. Eduard. Organische Reaktionen und Reagenzien. XVI. u. 856 S. Stuttgart, Verlag der J. G. Cotta'schen Buchhandlung, Nachfolger.

Das Buch behandelt in sieben Abschnitten die Reaktionsverhältnisse der Halogenderivate (1), sauerstoffhaltigen Verbb., also Alkohole, Phenole, Ketone, Aldehyde, Ketone, Chinone (2), Nitrile, Amide, Säuren (3), Schwefelderivate (4), Nitrite, Nitrate, Nitroso- und Nitrokörper (5), Amidokörper (6) und Diazokörper etc. (7) und in drei weiteren Abschnitten die Eigenschaften der Kohlenstoffringe (8), Kohlenstoffstickstoffringe (9) u. sonstigen Ringe (10). Das in dem Werk enthaltene Material ist in den letzten Jahren mehrfach, namentlich in vorzüglicher Weise von Elbs zusammengestellt worden, ein Bedürfnis für diese neue Bearbeitung scheint dem Referenten nicht vorgelegen zu haben. Das Material ist — auch bis in die letzte Zeit — fleifsig zusammengetragen, eine Bearbeitung dahin, dafs allgemeine Gesichtspunkte für die einzelnen Rkk. aufgestellt sind, oder dafs die theoretische Begründung wenigstens einzelner empirischer Verfahren gegeben wird, ist nicht versucht worden; gerade hierin würde aber ein Fortschritt gegenüber den früheren Werken möglich gewesen sein. Immerhin wird das Buch neben oder bei Neuanschaffungen — wegen des späteren Erscheinens — auch statt des Elbs'schen Werkes von organischen Chemikern erfolgreich benutzt werden können. Die Ausstattung ist gut. T. B.

Medicus, Dr. Ludwig, a. o. Professor an der Universität Würzburg. Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse. Übungsbeispiele zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien. 8°. 108 Seiten. Tübingen 1891. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung. Preis 3 Mark 40 Pfennig.

Vorliegendes Buch bildet das vierte (Schlufs-) Heft von Vfs. „Einleitung in die chemische Analyse" u. enthält eine geschickte Zusammensteilung bewährter technisch-analytischer Methoden, deren Kenntnis für den später in der Technik übertretenden Studierenden im hohen Grade erwünscht ist. Die Beschreibung der Methoden wird durch zahlreiche, dem Texte beigegebenen Abbildungen ergänzt, die teils dem Werke von Post, teil der neueren Journallitteratur entnommen worden sind. In knapper, prägnanter Form werden der Reihe nach besprochen, die Verff. der Analyse von Wässern, Erzen u. Hüttenprodd., Produkten der Schwefelsäure- u. der Sodaindustrie, Thon- und Glaswaren, Düngemitteln, Schiefspulver, Brennstoffen und Rauchgasen, Potroleum, fetten Ölen, Zucker, Stärke, Futtermitteln, Bier, Alkohol, Essigsäure, Gerbstoffen und Anthracen. Die Technik der anorganischen und organischen Stoffe finden etwa im gleichen Umfange Besprechung, die Analyse der Nahrungsmittel dagegen wird nur hier und da gestreift. Im Texte ist häufig auf die „Mafsanalyse" und „Gewichtsanalyse" Vfs. Bezug genommen, so dafs die vorliegende Anleitung nur in Verbindung mit diesen zum Laboratoriumsunterricht herangezogen werden kann. Möchte das kleine, brauchbare Werk Vfs. dazu anregen, auch allgemein auf allen Universitäten ein technisch-analytisches Praktikum im Anschlusse an das allgemein analytische Praktikum einzuführen. O.

Horn, F. M., Assistent für chemische Technologie, derzeit an dem k. k. technologischen Gewerbemuseum in Wien, früher an der k. k. technischen Hochschule in Wien. Anleitung zur chemisch-technischen Analyse organischer Stoffe.

Mit 35 Tabellen und 32 Figuren im Texte. 8° V. und 244 S. Wien 1890. Verlag von JOSEF ŠAFÁŘ. Preis 5 Mark 40 Pfg.

Der äufserlich gut ausgestattete Leitfaden ist nicht nur zum Unterricht an Hochschulen, sondern auch zum Gebrauch für Praktiker, Hygieniker und Finanzbeamte bestimmt. In erster Linie sind österreichische Verhältnisse berücksichtigt worden, wodurch die allgemeine Brauchbarkeit des Buches zweifellos leiden mufs. Über die praktische Verwertung der analytischen Resultate werden nur in seltenen Fällen wenige Andeutungen gemacht, dagegen ist die Begründung der einzelnen Methoden ist dankbar anzuerkennen. Im ganzen betrachtet, bietet sich nur eine Zusammenstellung von Übungsbeispielen aus der organisch-technischen Analyse dar, deren Anordnung oft Befremden erregt. So ist z. B. die Mostanalyse in dem ersten Abschnitt über die zuckertechnischen Unterss. behandelt worden, während die Weinanalyse erst im dritten Abschnitt auf die Unters. der Prefshefe folgt. Absichtlich ausgelassen sind alle textilchemischen Methoden, die Vf. nicht in gedrängter Kürze wiedergeben zu können glaubt, während er nicht versäumt, die Analyse von äth. Ölen, Balsamen und Harzen zu besprechen, Gebiete, deren analytische Durchforschung bisher fast ganz erfolglos gewesen ist. Neben bewährten analytischen Verff. sind auch eine ganze Anzahl recht zweifelhafter Methoden aufgeführt worden, so dafs man den Eindruck bekommt, als mangele es dem Vf. an experimentell-kritischen Erfahrungen. Eine kritische Sichtung und eine korrektere Anordnung des Materials wäre bei einer Neuauflage des Buches ganz besonders erwünscht. O.

Hampe, Dr. W., Professor der Chemie an der Kgl. Bergakademie zu Clausthal. Tafeln zur quantitativen chemischen Analyse. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. 12 Tafeln. Clausthal 1893. Verlag der GROSSE'schen Buchhandlung. Preis geb. (Lnwd.) 4,5 Mark.

Die rühmlichst, auch im Auslande, bekannten Tafeln Vfs. haben nach der prinzipiellen Erweiterung in der zweiten Auflage nur eine Verbesserung und Erweiterung nach Mafsgabe des Fortschritts der analytischen Chemie erfahren. Neben den anorganischen Körpern wurden auch zehn der wichtigsten organischen Säuren behandelt. Vor ähnlichen Tabellenwerken zeichnet sich das vorliegende einmal durch seine Eigenartigkeit in der Form der Darst. aus, welche die leichteste Orientierung ermöglicht, das andere Mal durch die Vollständigkeit, mit der alle Operationen und Rkk. bis in die kleinsten Details verfolgt werden. Der Fehler aller Tabellen, lückenhaft und ungründlich zu sein, ist so viel wie möglich vermieden worden, macht es aber auch hier dem Lehrer zur unabweisbaren Pflicht, den Schüler so überwachen, dafs er über dem mechanischen Folgen des vortrefflichen Ganges dem Chemismus der Rkk. auf Schritt und Tritt die gebührende Aufmerksamkeit widme. Die selteneren Elemente sind nur in soweit berücksichtigt worden, als es dem praktischen Bedürfnisse der angehenden Chemikers, Bergmannes und Pharmazeuten entspricht. O.

Krauch, Dr. C., Chemiker in der chemischen Fabrik von E. MERCK in Darmstadt. Die Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. Zweite, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. 255 S. Berlin 1891. Verlag von JULIUS SPRINGER.

Das beim Erscheinen der ersten, nur 60 Seiten umfassenden Auflage schon günstig beurteilte Buch hat in der zweiten Auflage an Brauchbarkeit noch ganz erheblich gewonnen. Neu hinzugekommen sind zunächst eine Reihe von Reagenzien, die in der ersten Auflage fehlten, ferner Abschnitte über die Anwendung und die Handelssorten der meisten Reagenzien, Vorschriften zur quantitativen Prüfung, ein deutsches Sachregister und endlich ein Anhang über die Herstellung der Reagenzienlösungen. Nach dem Vorbilde des deutschen Arzneibuches u. dem Handelsgebrauche entsprechend sind alle Reagenzien alphabetisch nach ihren lateinischen Namen angeordnet. Das treffliche Werk läfst sich wohl am kürzesten als die Pharmakopöe des Chemikers bezeichnen u. dürfte allen Laboratorien ein zuverlässiger Ratgeber sein. O.

Arnold, Dr. Karl, Ordinarius für Chemie u. Vorstand des chemischen Instituts an der kgl. tierärztlichen Hochschule zu Hannover. Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse und medizinisch chemischen Analyse. Namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten. 107 S. mit 12. Tafeln. Dritte Auflage. Hannover 1890. Verlag von CARL MEYER.

Dieser in knapper übersichtlicher Form verfafste Leitfaden hat gegenüber der ersten, Auflage eine dankenswerte Erweiterung erfahren, indem als fünfte Abteilung ein kurzer, sehr brauchbarer Abrifs der medizinisch-chemischen Analyse angefügt worden ist. In diesem werden behandelt die Analyse von Harn und Harnkonkrementen, Blut, Galle und Gallenkonkrementen, Mageninhalt, Fäces, pathologischen Fll., Milch und Trinkwasser. O.

v. Miller, Dr. W., und **Kiliani, Dr. H.**, Professoren an der k. techn. Hochschule zu München. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. 8° 609 S. Mit 96 Abbildungen im Text u. einer Spektraltafel. München 1891. Theodor Ackermann, kgl. Hofbuchhändler. Preis 10 Mark.

Hinsichtlich der Anordnung des Stoffes und der Form der Darst. unterscheidet sich dieses Lehrbuch wesentlich von allen übrigen Anleitungen zur chemischen Analyse. Die qualitative und quantitative Analyse werden nicht in Hauptabteilungen getrennt behandelt, sondern diese Trennung ist nur bei den einzelnen Elementen durchgeführt. Ein systematischer Gang zur qualitativen Analyse fehlt vollständig, nur am Schlusse jeder Gruppe der Metalle ist in dieser Auflage ein Beispiel einer qualitativen Trennung angegeben. Dazu kommt noch, dafs auch eine Beschreibung der Operationen, z. B. der Gebrauch des Lötrohres, der Reagenzien etc. fehlt. Wird daher einem Schüler eine ihm unbekannte Substanz zur Analyse übergeben, so weifs Rezensent nicht, wie diese ausgeführt werden könnte, wenn der Schüler nicht den ganzen Stoff des Lehrbuches schon völlig beherrscht. Dem Lehrer wird durch eine derartige Behandlung der analytischen Chemie eine grofse Arbeitslast auferlegt, die er bei einer gröfseren Anzahl von Schülern schwer empfinden mufs. Während durch reine analytische Tabellenwerke dem Lernenden das eigene Arbeiten zu leicht gemacht wird, stellt das vorliegende Lehrbuch zu hohe Anforderungen an den Anfänger oder wenig Geübten. — Wie in der ersten Auflage sind auch diesmal die aufgelösten Formeln beibehalten worden, weil sie nach Ansicht der Vff. weit anschaulicher und übersichtlicher sein sollen, als die gewöhnlichen. Rezensent möchte bezweifeln, ob die Rk. zwischen Ammoniak und Nessler's Reagens, welche nach der gewöhnlichen Formulierung wie folgt versinnlicht wird:

$$NH_3 + 2(HgJ_2.2KJ) + 3KOH = Hg_2J(NH_2)O + 7KJ + 2H_2O,$$

durch nachstehende aufgelöste Formeln verständlicher erscheint:

HgJ		J2JK
NH_2	H	
	OH	K
Hg		J,2JK
O	H	K
	OH	K

$$Hg_2JNH_2O + 2H_2O + 7JK$$

Diesen Ausstellungen gegenüber mufs hervorgehoben werden, dafs das Lehrburch dem geübten Analytiker eine grofse Fülle von Anregungen, zumal betreffend der Quellenlitteratur, bietet, und ihn zur kritischen Prüfung der Methoden anhält. Die Beschreibung und Auswahl der einzelnen analytischen Verfahren läfst nichts zu wünschen übrig, soweit die quantitative Analyse in Betracht kommt. O.

Schmidt, Dr. Ernst, O. Professor an der Universität Marburg. Anleitung zur qualitativen Analyse. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. 8° 75 S. Halle a. S. 1890. Verlag von Tausch und Grosse.

Dieser Leitfaden behandelt im allgemeinen die qualitative Analyse für Anfänger in der üblichen Weise. Im ersten Teile werden die Rkk. der Elemente in ausführlicher Weise unter steter Berücksichtigung der Reaktionsgleichungen, im zweiten Teile wird die eigentliche Analyse in übersichtlicher, meist tabellarischer Form behandelt. Anhangsweise werden diesmal auch die Rkk. und ein systematischer Gang zur Ausmittlung einiger der seltenen Elemente beschrieben. O.

Vogtherr, M., Apotheker, Vorsteher der Pharmazieschule in Weimar. Einführung in die Mafsanalyse. Für junge Pharmazeuten zum Unterricht und zum Selbststudium. Unter Berücksichtigung des Arzneibuches für das deutsche Reich (Pharm. Germ. III). 8° 197 S. Mit 18 Holzschnitten. Leipzig und Neuwied a. Rh. 1891. Heuser's Verlag (Louis Heuser). Preis 4 Mark.

Vf. stellt die Maßanalyse in einer für Apothekerlehrlinge leicht faßlichen Form dar und verarbeitet den Stoff in einer so gründlichen Weise, daß die Schrift mit gutem Erfolge zum Selbstunterrichte benutzt werden kann. Ganz besondere Sorgfalt hat Vf. auf die Berechnung und Protokollierung der Analysen verwendet. Das Analysenmaterial ist zunächst der Pharm. Germ. III entnommen, zum Teil aber noch durch Verff. der Pharm. Germ. II ergänzt worden. In einem Anhange bespricht Vf. die qualitative und quantitative Wasser- und Harnanalyse, soweit diese in der Apotheke verlangt werden. Das Buch ist dem angehenden Apotheker sehr zu empfehlen. O.

Buchka, Dr. Karl, Privatdozent an der Universität Göttingen. Lehrbuch der analytischen Chemie. Erster Teil. Qualitative Analyse. 8° 261 S. Mit 5 Abbildungen und 1 Spektraltafel. Leipzig und Wien 1891. Franz Deuticke.

Der vorliegende Band stellt zum Unterschiede von den zahlreichen kurzen Anleitungen und Tabellenwerken ein ausführliches Lehrbuch der qualitativen Analyse dar, das der Studierende nicht nur als Wegweiser beim praktischen Arbeiten, sondern auch zum eingehenden Studium am Schreibtische benutzen soll. Nach einer kurzen Besprechung der Aufgabe, der Bedeutung, der Methoden und der Geschichte der analytischen Chemie behandelt Vf. im ersten Abschnitte die Rkk. der Elemente und ihren Verbb. unter besonderer Betonung allgemeiner Gesichtspunkte bei den einzelnen Gruppen. Fast alle Rkk. sind durch Formelgleichungen erläutert worden; bei einzelnen schwierigen Aufgaben fehlen auch kurze Ratschläge über die Art der Ausführung nicht. Im zweiten Abschnitt ist der systematische Gang zur Ausmittlung und Trennung der Elemente enthalten, der ebenso gründlich bearbeitet worden ist als der erste Abschnitt. Die angehängten Tabellen resumieren das Wichtigste aus dem zweiten Abschnitt des Werkes und verhelfen dem Schüler zur schnelleren Orientierung. — Das Buch Vfs. ist zum gründlichen Studium der qualitativen Analyse warm zu empfehlen. O.

Schwanert, Dr. Hugo, O. Professor der Chemie an der Universität Greifswald. Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmazeuten und Mediziner. Dritte, umgearbeitete Auflage. 8° XI und 394 S. Mit 6 Holzschnittabbildungen und einer Spektraltafel in Farbendruck. Braunschweig 1891. C. A. Schwetschke & Sohn (Appelhaus & Pfennigsdorf).

Das ungemein reichhaltige Werk umfaßt folgende Gebiete: Analytische Unterss. anorganischer und organischer Stoffe (an Beispielen erläutert), den systematischen Gang einer analytischen Unters. (in Tabellenform), die Trennung der Elemente einzelner Gruppen von einander (in Tabellenform), die Darst. u. Prüfung chemischer Präparate, gewichtsanalytische Unterss., maßanalytische Unterss. die Unterss. von Wasser, Nahrungs- und Genußmitteln, die Ausmittlung von Giften und Blut, zoochemische Unterss. und Tabellen über die DD. und Gehalte einiger Fll. Die Abschnitte über gewichtsanalytische Unterss. und Unterss. von Nahrungs- und Genußmitteln sind erst in vorliegender Auflage hinzugefügt worden. Der Anlage und Art der Verarbeitung des Stoffes nach scheint Vf. das brauchbare Werk in erster Linie für den Studierenden der Pharmazie bestimmt zu haben, dem hier eine Art Materia chemica dargeboten wird. O.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.* Während beim Erhitzen von Naphtylaminsulfosäuren mit konz. Alkalilauge in vielen Fällen die Sulfogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden, während die Amidogruppe intakt bleibt, hat sich gezeigt, daß die Rk. bei Anwendung einer verd. Alkalilauge (von nicht über 10%) in der Weise verläuft, daß die Sulfogruppen nicht verändert werden, während die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird. Man erhält so durch Erhitzen von $\alpha_1\alpha_4$-amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosaurem Natron

mit der zehnfachen Menge einer 5%ig. Natronlauge die als Chromotropsäure bekannte $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_6$-disulfosäure. Dieselbe Umwandlung erleiden die Metall-, bezw. Alkalisalze der oben genannten Amidonaphtoldisulfosäure bei dem Erhitzen mit W. allein auf 280°. (Patentbl. **14**. 626. DRP. 68 721. 6/9. 91.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Salicylid* $\left(C_6H_4<^{[1]CO}_{[2]O}\right)_4$ *und Polysalicylid* $\left(C_6H_4<^{[1]CO}_{[2]O}\right)_x$. Gleiche Gewichtsmengen Salicylsäure und Phosphoroxychlorid werden mit der doppelten Gewichtsmenge dieses indifferenten Lösungsmittels (Toluol oder Xylol) erwärmt. Das erhaltene Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch zweier Verbb., Salicylid u. Polysalicylid genannt, welche mit Hilfe von Chlf. von einander getrennt werden. In diesem ist Salicylid löslich und Polysalicylid unl. Das Salicylid schmilzt bei 260—261° und besitzt der Gefrierpunktserniedrigung seiner Phenollsg. zufolge die Formel:

$$\left(C_6H_4<^{[1]CO}_{[2]O}\right)_4 = C_{28}H_{16}O_8.$$

Dem bei 322—325° schm. Polysalicylid kommt die Formel eines Vielfachen von $C_7H_4O_2$ zu. Beide Verbb. gehen durch andauerndes Kochen mit Alkalilauge, Alkalicarbonatlsg. oder durch Behandlung mit 220° warmem Phenol allmählich in Salol über. (Patentbl. **14**. 646. DRP. 68 960. 13/4. 92.)

J. F. Fischer und **C. A. F. O. Peters**, Worms a. Rh., *Darstellung von alkali- und säurebeständigen Flüssigkeitsfiltern*. Ein Gemisch von Quarzsand und Glaspulver wird in Formkästen von der Gestalt der zu fertigenden Filterplatten bis zur Verflüssigung des Glases erhitzt und so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis durch Anreicherung des Glases mit Kieselsäure (Hartglasbildung) das Erstarren des Filtermaterials erfolgt. (Patentbl. **14**. 614. DRP. 68 409. 13/9. 91.)

F. M. Lyte und **O. J. Steinhart**, London, *Darstellung von Chlor*. Das in einem Kreisprozefs bestehende Verf. dient zur Gewinnung von Chlor aus den Chlorcalciumabwässern der Ammoniaksodafabrikation. Nahezu sämtliches Chlor des Calciumchlorids soll nach vorübergehender Bindung an Magnesia als solches gewonnen werden, während diese Menge Magnesia beständig zur Aufnahme einer neuen Menge Chlor aus dem Chlorcalcium wieder verwendet wird. Der Kreisprozefs ist folgender: Das Chlorcalcium wird mittels Magnesia und Kohlensäure entkalkt ($CaCl_2 + MgO + CO_2 = CaCO_3 + MgCl_2$) und das gewonnene Magnesiumchlorid nach Zusatz einer geeigneten Menge Calciumchlorid (von dem nächsten Prozesse herrührend), welches mit dem Magnesiumchlorid ein die Umsetzung förderndes Doppelsalz bildet, zur Erzeugung von Chlor mit Mangansuperoxyd erhitzt. Der in dem Chlorentwickler verbleibende Rückstand, welcher im wesentlichen aus Magnesia, Mangan- und Calciumchlorid besteht, wird hierauf in W. gekocht, wodurch 80—90% Manganchlorid unter teilweiser Umsetzung der Magnesia in Magnesiumchlorid als Manganhydroxyd aus der Lsg. gefällt werden:

$$2Mg(OH)_2 + MnCl_2 + (xCaCl_2) = MgO + MnO + MgCl_2 + (xCaCl_2) + 2H_2O.$$

Die erhaltene Lsg. von Magnesium- und Calciumchlorid kehrt in den Chlorentwickler zurück und dient nach Zusatz von regeneriertem Braunstein und einer neuen Menge von Magnesiumchlorid wieder zur Chlorentwicklung, während von dem abgeschiedenen Gemenge von Magnesia und Manganoxyd ersteres wieder an eine neue Menge Chlor (aus einer neuen Menge Chlorcalciumlauge) gebunden und letzteres zu Braunstein regeneriert wird. (Patentbl. **14**. 659. DRP. 68 718. 28/2. 91.)

A. Vogt, London, und **C. J. C. Wichmann**, Hamburg, *Darstellung von Salpetersäure und Alkalicarbonat aus Alkalinitrat*. Das Verf. besteht darin, dafs man auf ein Gemisch von Alkalinitrat mit einem indifferenten Stoff (einer alkal. Erde oder dem Carbonat derselben oder mit einem Eisen- oder Manganoxyd) einen Strom von Kohlensäure und Wasserdampf bei einer der Zersetzungstemperatur des Alkalinitrats nahe kommenden Temperatur einwirken läfst. (Patentbl. **14**. 659. DRP. 69 059. 17/1. 92.)

F. Hornig, Dresden, *Gewinnung der Gesamtmenge Cyan als Ferrocyan aus Destillationsgasen organischer stickstoffhaltiger Körper.* Zur Reinigung genannter Gase unter gleichzeitiger Gewinnung ihnen beigemengter wertvoller Substanzen bedient man sich für gewöhnlich der sogen. Gasreinigungsmasse, die im wesentlichen aus Eisenoxydhydrat besteht. Da sich jedoch hierbei das Cyan des Cyanammoniums nicht mit dem Eisen verbindet, geht es nach dem angegebenen Verf. verloren. Auch dieser Teil des Cyans läfst sich nun gewinnen, wenn man der Gasreinigungsmasse solche Chemikalien zusetzt, die das Cyanammonium zu zerlegen vermögen, so dafs das nunmehr frei werdende Cyan sich mit dem Eisen ebenfalls zu Ferrocyan verbinden kann, während das Ammoniak anderweitig gebunden wird. Hierzu eignen sich schwefelsaures Eisenoxydul oder -oxyd, freie Schwefelsäure oder Braunstein, die man im Verhältnis von 10%, 6,6%, bezw. 10% der Gasreinigungsmasse zusetzt. (Patentbl. **14**. 620. DRP. 68 833. 11/10. 90.)

F. W. Dupré, Staſsfurt, *Gewinnung von Kaliumsulfat oder Kaliumnatriumsulfat aus Salzlösungen.* Das Verf. bezweckt die Gewinnung von Kaliumsulfat oder Kaliumnatriumsulfat aus Salzlsgg., welche Kaliumsulfat oder andere Kaliumverbb. u. Sulfate anderer Metalle, sowie event. noch andere Magnesium- oder Natriumverbb. enthalten, durch Behandeln mit Ammoniak. Es gestaltet sich für die Verarbeitung einer Kainitlsg. folgendermafsen: In die Lsg. wird so viel Ammoniak eingeleitet, als der Hälfte der in der angewendeten Menge Rohkainit enthaltenen Megnesiumsalze entspricht; wird hierauf das von der ausgeschiedenen Magnesia getrennte Filtrat mit Ammoniak gesättigt, so wird die noch vorhandene Menge Magnesia durch die Ammoniaksalze in Lsg. gehalten, und es scheidet sich der ganze Kaliumgehalt der Lsg. als Kaliumsulfat oder als Kaliumnatriumsulfat [$K_2Na(SO_4)_2$] aus. Aus der übrigbleibenden Lsg. kann durch Erhitzen mit dem beim ersten Einleiten von Ammoniak erhaltenen Nd. das gesamte Ammoniak wieder gewonnen werden. Reguliert man den Steinsalzgehalt des Rohkainits — entweder durch Decken mit wenig W. oder durch entsprechenden Zusatz von Magnesiumsulfat (Kieserit) —, so dafs derselbe dem Magnesiumsulfatgehalt äquivalent ist, u. kühlt die Lsg. unter 0° C. ab, so scheidet sich Glaubersalz aus; die vom Glaubersalz getrennte Lsg. giebt dann durch Behandlung mit Ammoniak, wie oben angegeben, reines Kaliumsulfat. Bei Abwesenheit von Magnesiumsalzen, z. B. einer Lsg. von Chlorkalium u. Glaubersalz, fällt die erste Fällung mit Ammoniak fort. (Patentbl. **14**. 613. DRP. 68 572. 6/7. 92.)

J. Morris, Glasgow, Schottland, *Darstellung von krystallinischer Thonerde.* Um Thonerde in durchsichtigen oder durchscheinenden Krystallen herzustellen, mischt man sie innig mit Kohle (Holzkohle und Kienrufs) und glüht die aus dem Gemisch geformten Ziegel oder Kugeln in Retorten, während Kohlensäure durchgeleitet wird. Hierbei verbrennt der Kohlenstoff unter Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd, und die Thonerde nimmt Krystallform an. Je nach Gröfse und Beschaffenheit der entstandenen Krystalle werden diese als Edelsteine, zum Schleifen, Polieren oder zu anderen Zwecken benutzt. (Patentbl. **14**. 666. DRP. 69 030. 8/9. 92.)

S. Ch. C. Currie, Philadelphia, Pennsylvanien, V. St. A., *Darstellung unlöslicher Metallchloride mittels Elektrolyse.* Das Chlorid entsteht unmittelbar aus dem betreffenden Metall (Quecksilber, Silber oder Blei), indem letzteres zur Anode eines elektrolytischen Bades gemacht wird, dessen Elektrolyt eine neutrale Chlormetalllsg. ist. Am besten eignet sich hierzu eine Chlorzinklsg., während man als Anode eine Zinkplatte wählt. Das Säureradikal bildet dann mit dem Anodenmetall die unl., sich am Boden der Zelle niederschlagende Chlorverb., während der metallische Bestandteil des Elektrolyten auf der Kathode zur Ausscheidung gelangt. (Patentbl. **14**. 620. DRP. 68 834. 5/1. 92.)

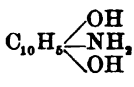
C. Hoepfner, Frankfurt a. M., *Ferrosiliciumanoden.* Die Kohlensubstanz elektrolytischer Anoden wird teilweise oder ganz durch Ferrosilicium ersetzt, welches haltbarer als Kohle u. billiger als Platin ist. (Patentbl. **14**. 600. DRP. 68 748. 13/11. 90.)

Read, Holliday & Sons, Limited in Huddersfield, Grafschaft York, England, *Färben und Bedrucken von Wolle und anderen Textilstoffen.* Als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von grauen bis schwarzen unl. Farbkörpern auf der Gewebefaser

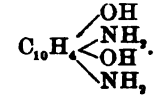
dienen die beiden Dioxynaphtaline von ARMSTRONG $\alpha_1\alpha_2$ (Patent Nr. 41 934; F. 2[illegible] und $\alpha_1\beta_3$ (Patent Nr. 45 229) vom F. 135,5°, u. das Dioxynaphtalin von [illegible] MERZ $\beta_1\beta_4$ (F. 186°). Diese Dioxynaphtaline führt man durch Natriumnitrit u. [illegible] Mineralsäure in ihre Mono- oder Dinitrosoverbb. über u. reduziert diese durch [illegible] schwefligsaures Natrium oder Zink. Die so erhaltenen Lagg. dienen zum F[illegible] oder nach geeigneter Verb. zum Bedrucken von Wolle oder anderen Textilst[illegible] die Fixierung der Farben erfolgt durch Oxydation an der Luft, zur Beschleunig[illegible] unter Mitwirkung von Dampf. Den sich bildenden Zwischenprodd. werden folge[illegible] Formeln zugeschrieben: a. den Mono- und Dinitrosoverbb.:

und

b. den infolge der Reduktion der Nitrosogruppen sich bildenden Amidoverbb.:



und



Aus diesen Basen bilden sich durch Oxydation unl. Verbb. (Patentbl. 14. [illegible] DRP. 68 809. 23/11. 90.)

K. Öhler, Offenbach a. M., *Erzeugung von Anilinschwarz auf Wolle.* Das V[illegible] liefert ein unvergängliches Anilinschwarz auf Wolle. Man behandelt die zu färb[illegible] oder zu bedruckende Wolle oder Halbwolle mit Oxydationsmitteln in einem [illegible] ringeren Grade, als es nach dem bisher bekannten Verf. für Anilinschwarz auf W[illegible] besonders dem LIGHTFOOT'schen Verf. von 1865 üblich war, und benutzt darauf, [illegible] Gegensatz zu den bisher auf Wolle verwendeten Färbe- oder Oxydationsschw[illegible] mischungen, eine zur Erzeugung von Dampfanilinschwarz auf Baumwolle geeig[illegible] Mischung, in welcher das Anilin durch Toluidin vertreten sein kann, indem m[illegible] das Gewebe mit dieser Mischung klotzt oder bedruckt, und entwickelt hierauf [illegible] Schwarz durch Dämpfen.

Man behandelt die Wollenware zur schwachen Oxydation, bezw. Chlorierung [illegible] Wollfaser $^1/_2$ bis 1 Stde. lang bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Bade, wel[illegible] 6—10% Chlorkalk und 9—15% Salzsäure von 21° Bé., auf das Gewicht der W[illegible] bezogen, enthält. Dann klotzt man zum Färben in einer Mischung aus 405 g [illegible] saurem Anilin oder Toluidin, 150 g chlorsaurem Natron und 260 g Ferrocyankali[illegible] trocknet, dämpft, spült, säuert u. seift. Die Druckfarbe enthält dieselben Chemik[illegible] neben Tragantschleim und Leiogomme als Verdickungsmittel. (Patentbl. 14. [illegible] DRP. 68 887. 29/9. 91.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Erzeugung von [illegible] und Tetrazofarbstoffen auf der Faser mittels Diazofarbstoffen der Kongogruppe [illegible] Derivaten von Naphtylaminsulfosäuren.* An Stelle der im Hauptpatent benut[illegible] CLEVE'schen α-Naphtylamin-β-monosulfosäuren verwendet man jetzt die α-Am[illegible] β-naphtoläther-β- u. δ-Monosulfosäuren (2 : 6 u. 2 : 7), welche aus den entsprechen[illegible] Naphtolmonosulfosäuren durch Äthylieren, Nitrieren u. Reduzieren entstehen. [illegible] färbt die Baumwolle vor mit den Farbstoffen aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tet[illegible] phenyltolyl, o-Tetrazoditolyl, Tetrazomonoäthoxydiphenyl, Tetrazomonoäthoxyph[illegible] tolyl, o-Tetrazodiphenoläther, Tetrazostilben, bezw. Tetrazostilbendisulfosäure u. 2 [illegible] der genannten Amidonaphtoläthersulfosäuren oder aber mit 1 Mol. der aufgef[illegible] Tetrazoverbb., 1 Mol. der genannten Amidonaphtoläthersulfosäuren und 1 Mol. [illegible] Phenols, Amins, Amidophenols, bezw. deren Sulfo- oder Carbonsäuren, u. behan[illegible] die Baumwolle dann mit einer sauren Nitritlsg. und alkal. oder essigsauren Lö[illegible] von Phenolen, Aminen, Amidophenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren. Die [illegible] verschiedenen Komponenten erhaltenen Nuancen sind meistens grünblau, verei[illegible] auch blau, violett, braun oder grünstichig schwarz. (Patentbl. 14. 666. DRP. 68 [illegible] 28/2. 92. — Zus.-Pat. zu 65 262. 15/9. 91.; C. 93. I. 871.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim in H., *Darstellung von Orangefarbstoffen der Akridinreihe.* Ebenso wie die Diphenylmethanderivate der Patente Nr. 59 179 und Nr. 67 609 können auch Triphenylmethanderivate durch Erhitzen mit Säure auf höhere Temperatur unter Ammoniakabspaltung in Akridinfarbstoffe übergeführt werden. Man erhält so aus Tetramethyltetraamidotriphenylmethan und aus Tetramethyltetraamido-di-o-tolylphenylmethan Farbstoffe, deren Lsg. nur schwache Fluoreszenz zeigt und die Faser orangerot anfärbt. (Patentbl. **14**. 648. DRP. 68 908. 7/2. 90.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen (Elsafs), *Darstellung von neuen Basen durch Kondensation von Benzidin oder Diamidodiphenoläther mit Formaldehyd.* Beim Erhitzen von Formaldehyd mit Benzidin oder mit einem Diamidodiphenoläther in Form ihrer basisch salzsauren Salze nach dem Verf. des Hauptpatentes entstehen auch hier Kondensationsprodukte, welche sich diazotieren lassen und sich zur Herstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen eignen. Das Kondensationsprod. aus Benzidin ist in verdünnten Säuren ll. und wird daraus durch Alkalien als hellgrüner Nd. gefällt; die Base schmilzt zwischen 84° und 100°; in A. ist sie schwer, in Bzl. u. Ä. beinahe unl. Die neue Base aus Dianisidin schmilzt zwischen 75° und 90°; sie l. sich in A. und Bzl., fast nicht in Ä. Aus der verd. wss. sauren Lsg. fällen Alkalien die Verb. in Form hellgrauer, harziger Flocken. (Patentbl. **14**. 648. DRP. 68 920. 3/5. 92. — Zus.-Pat. zu 66 737. 6/4. 92.; C. **93**. I. 999.)

M. Lange, Amersfoort, Niederlande, *Darstellung von Azofarbstoffen, welche einen Diazosulfosäurerest enthalten.* Läfst man auf die auf 1 Mol. einer Tetrazoverb. und 1 Mol. einer Sulfosäure der aromatischen Amine u. Phenole entstehenden Zwischenprodd. 1 Mol. schweflige Säure, bezw. ein Salz derselben einwirken, so erhält man Azofarbstoffe, welche auf Wolle dem Licht und der Seife widerstehen, während sie als Baumwollfarbstoffe nicht in betracht kommen, da dieselben auf der Pflanzenfaser durch die Einw. des Lichtes zers. werden. Zur Darst. versetzt man die in Wasser suspendierte Zwischenverb. mit 1 Mol. Natriumsulfit und rührt so lange, bis eine Probe der Fl. mit Naphtollsg. keine Farbreaktion mehr giebt. Statt Natriumsulfit der Fl. zuzusetzen, kann man mit dem gleichen Erfolg auch schweflige Säure in dieselbe einleiten, wenn kein Überschufs, der die Tetrazoverb. zum Hydrazin reduzieren würde, angewendet wird. (Patentbl. **14**. 648. DRP. 68 953. 6/9. 91.)

K. Heumann, Zürich, *Darstellung von Aurin.* Während nach den bisherigen Angaben aus Tetrachlorkohlenstoff und Phenol stets nur Spuren von Rosolsäure erhalten werden konnten, gelingt es, das Aurin in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit darzustellen, wenn man die oben genannten Reagenzien im geschlossenen Gefäfs unter Druck bei ca. 150° aufeinander einwirken läfst. Als Kondensationsmittel kann Chlorzink, Aluminiumchlorid oder dergl. zur Verwendung kommen. Man erhält auf diese Weise ca. 96% der theoretischen Menge an reinem Aurin. (Patentbl. **14**. 648. DRP. 68 976. 3/4. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure.* Ersetzt man in dem Verf. des Hauptpatentes die γ-Amidonaphtolsulfosäure durch diejenige Isomere, welche entsteht, wenn man die durch zweifache Nitrierung mit darauffolgender Reduktion aus der Naphtalin-β-sulfosäure dargestellte Diamidonaphtalinmonosulfosäure mit Mineralsäuren erhitzt, und welche als Amidonaphtolmonosulfosäure H bezeichnet wird, so erhält man, namentlich in alkal. Lsg., wertvolle schwarze Disazofarbstoffe. Ebenso läfst sich die Amidonaphtolmonosulfosäure H auch in dem Verf. des I. Zus.-Pat. Nr. 57 857 mit Vorteil zur Darst. gemischter Disazofarbstoffe verwenden. (Patentbl. **14**. 593. DRP. 68 462. 1/7. 91. — V. Zus.-Pat. zu 55 648. 13/10. 89.; C. **91**. II. 288 u. IV. Zus.-Pat. zu 67 104; C. **93**. I. 1078.)

A. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Parafuchsin u. Homologen.* An Stelle von Methylschwefelsäure kann man in dem Verfahren des Hauptpatentes Methylalkohol anwenden, wenn man die Schmelze in geschlossenen Gefäfsen vornimmt. Die Schmelzen bleiben bei dieser Arbeitsweise dünnflüssig und liefern eine sehr hohe Ausbeute. Man erhitzt z. B. 150 kg o-Toluidin, 300 kg Arsensäure, 8 kg Methylalkohol im Autoklaven 12 Stdn. auf 160°, treibt das unangegriffene Toluidin mit Wasserdampf ab, l. den Rückstand in 2000 l W. und fällt das entstandene Rohfuchsin mit Kochsalz. (Patentbl. **14**. 593. DRP. 68 464. 11/8. 91. — Zus.-Pat. zu 67 128. 9/6. 91.; C. **93**. I. 1078.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung einer Mon- sulfosäure des $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtols.* Das $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtol (Patent Nr. 49 4 kann, am besten als Sulfat, durch Behandeln mit der dreifachen Menge Schwefelsä von 66° B. bei Temperaturen unter 100° leicht in eine in kaltem W. nur sehr sch lösl. Monosulfosäure übergeführt werden. Diese krystallisiert aus h. W. in fei Nadeln; ihre Alkalisalze sind in W. ll. Mit Nitrit entsteht keine normale Di verb.; mit Diazokörpern in alkalischer, bezw. saurer Lsg. zusammengebracht, bild die $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtolmonosulfosäure Azofarbstoffe. Die wss. Lsg. der Säure wi durch Eisenchloridlsg. blau, beim Erwärmen schmutzig rot gefärbt, durch Dichromat lsg. gelb, beim Erwärmen violettbraun, durch Chlorkalklsg. braun, beim Erwärm nicht verändert. (Patentbl. **14**. 593. DRP. 68 564. 1/11. 91.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung eines schwar violetten basischen Farbstoffes aus p-Phenylendiamin und Chinondichlorimid.* Bei Erwärmen von p-Phenylendiamin und Chinondichlordiimid in alkoh. Lsg. auf 60 80° entsteht ein basischer, schwarzvioletter Farbstoff, der sich beim Erkalten der L in Form eines Chlorhydrats krystallinisch abscheidet. Dieses salzsaure Salz l. sich leicht in W. mit blauvioletter Farbe; aus der wss. Lsg. fällen Ammoniak, Natro lauge oder Soda die Farbbase als braunen Nd.; Eisenchlorid färbt die Lsg. bra Dichromat erzeugt in derselben einen schwarzen, Chlorkalk einen braunen Nd. Bei Erwärmen mit Zinkstaub wird die Lsg. des Farbstoffes entfärbt. Der Farbstoff e zeugt auf tannierter Baumwolle schwarzviolette Nuancen, welche durch grofse Lic echtheit ausgezeichnet sind. (Patentbl. **14**. 626. DRP. 68 875. 25/8. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Reinigung von Ro anthracen und Rohanthrachinon.* Das Verfahren gründet sich auf die Eigensch der flüssigen schwefligen Säure, die Begleiter des Anthracens und Anthrachinons den technischen Rohprodukten mit Leichtigkeit zu lösen, während hierbei das A thracen, bezw. das Anthrachinon selbst von kalter, schwefliger Säure nur in ganz g ringer Menge aufgenommen wird. Man erhält so z. B. durch Behandeln eines Ro anthracens von 30% Reingehalt mit der vierfachen Menge schwefliger Säure ein Pr von 70—80% an chemisch reinem Anthracen. Man arbeitet bei der Ausführung d Verfahrens am besten in geschlossenen Gefäfsen, um die bei den verschiedenen Op rationen vergaste schweflige Säure mit Leichtigkeit wiederzugewinnen; man ka aber auch die Behandlung im offenen Gefäfse vornehmen. (Patentbl. **14**. 593. DR 68 474. 20/3. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Erzeugung von Disa farbstoffen auf der Faser.* Gewisse beizenfärbende Azofarbstoffe, welche noch ei freie Amidogruppe enthalten und daher weiter diazotierbar sind, lassen sich, wa sie in gewöhnlicher Weise auf Stoffen durch Druck mit Metallsalzen in Form v Metallsalzen fixiert worden sind, durch Behandeln mit schwach sauren Nitritlö ohne Zersetzung des Metalllackes in Diazoverbb. überführen, welche mit Phen oder Aminen in alkalischen oder essigsauren Bädern zu Farbstoffen der verschied sten Nuancen kombiniert werden können. Besonders lassen sich so wertvolle ro braune, violette, blaue und grüne bis schwarze Disazofarbstoffe erzeugen. Um z. ein waschechtes Bordeauxrot herzustellen, wird der Stoff mit einer Druckpaste v p-Amidobenzolazosalicylsäure, essigsaurem Chrom u. sog. essigsaurer Stärketragan verdickung bedruckt, gedämpft, gekreidet, gemalzt, geseift, gewaschen und dann eine stark verd. angesäuerte Lsg. von Natriumnitrit gebracht, wobei die ursprüngli gelbe Farbe infolge der Diazotierung sich in Braun umwandelt. Den gewasche Stoff behandelt man dann mit einer mit wenig Soda versetzten Lsg. von β-Naphto natrium, wobei die braune Farbe der Diazoverb. alsbald in die bordeauxrote des Di azofarbstoffes übergeht. Ähnliche Nuancen erhält man aus o- u. m-Kresotinsä oder 1,3,5-Dioxybenzoësäure und mehr braune Färbungen aus Naphtolcarbonsäu Ferner erhält man in ähnlicher Weise z. B. ein waschechtes Blauschwarz aus Amidobenzoësäure-azo-α-naphtylamin in Kombination mit Äthyl-β-naphtylamin od dergl. Körpern, ebenso z. B. ein waschechtes Blaugrün aus Amidosalicylsäure-azo amido-β-naphtoläther in Kombination mit β-Naphtol. (Patentbl. **14**. 587. DR 68 529. 19/12. 91.)

Schlufs der Redaktion: den 15. Aug. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 10. 6. September.

Apparate.

A. Mahlke, *Über die Messung von Temperaturen bis 550° mittels Quecksilberthermometer.* In Thermometern gewöhnlicher Konstruktion würde das Quecksilber ins Sieden geraten, wenn man sie über 300° erhitzen wollte. Thermometer, welche mit Stickstoff unter Atmosphärendruck gefüllt und aus dem Jenaer Glase 16 III hergestellt sind, gestatten Ablesungen bis 450°, weil der Stickstoff durch die Ausdehnung des Quecksilbers komprimiert wird und so das Quecksilber am Sieden hindert. Thermometer aus Jenaer Glas 59 III, welche mit Kohlensäure unter einem Druck von 20 Atmosphären gefüllt sind, reichen bis 550°, ohne in ihrer Zuverlässigkeit mehr beeinträchtigt zu werden, als die gewöhnlichen Thermometer. Zur unmittelbaren Ablesung der Korrektur des herausragenden Fadens bringt Vf. ein eigens konstruiertes „*Fadenthermometer*" an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1815—18. 24/7. [1/7.] Charlottenburg.) FROMM.

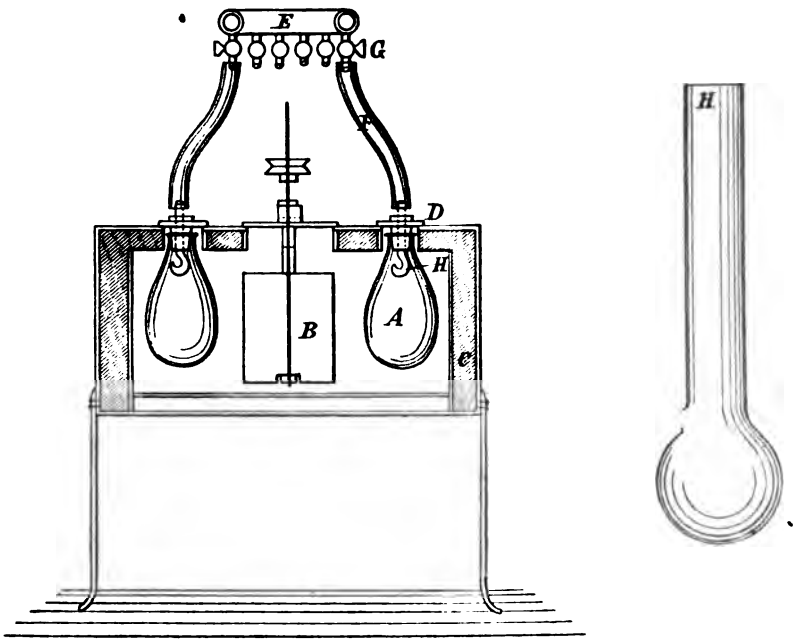


Fig. 45.

G. L. Spencer, *Lufttrockenschrank.* Das cylindrische Luftbad (Fig. 45) hat doppelte Wände u. doppelten Deckel u. der Zwischenraum *C* wird mit einer schlecht leitenden Substanz, z. B. gebranntem Gips, ausgefüllt. Der Boden ist gleichfalls

doppelt, wird aber nicht ausgefüllt; *B* ist ein durch irgend ein Rührwerk in Bewegung zu versetzendes Flügelrad, welches die Luft in Zirkulation bringt. Die zu trocknenden Substanzen kommen in die Fläschchen *A*, welche mittels der gebogenen Glasröhren *H* und der Schläuche *F* mit der Luftpumpe in Verb. sind. Das Rohr *H* ist so gebogen, daſs Wasserdampf, der sich in *F* kondensiert, nicht in die Kölbchen zurückflieſsen kann. Der Deckel *D* kann sechs solcher Trockenkölbchen aufnehmen, u. diese sind vermittels der Hähne *G* durch das gemeinsame Rohr *E* mit der Luftpumpe verbunden. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 82—84. 11/7. U. S. Department of Agriculture.) BODLÄNDER.

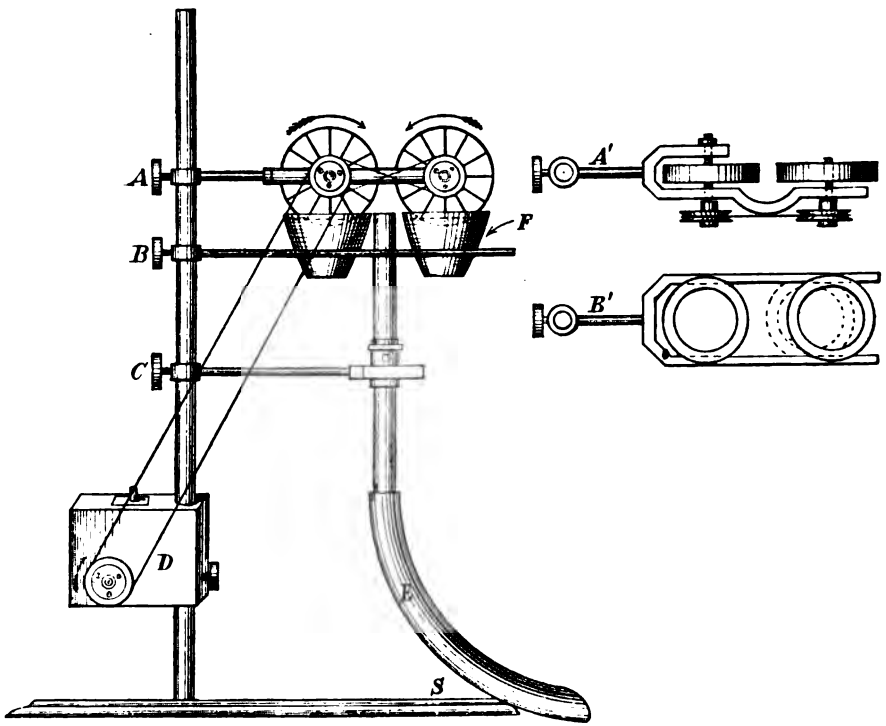


Fig. 46.

H. W. Wiley, *Lampe für konstantes monochromatisches Licht* (Fig. 46). Zwei Räder aus Platingaze mit Speichen aus Platindraht sind an dem Träger *A*, *A'*, befestigt und werden durch das Uhrwerk *D* in der Richtung der Pfeile in drehende Bewegung versetzt. Die Räder tauchen in gesättigte Lsgg. von NaCl oder NaBr, die sich in Porzellantiegeln *F* befinden, welche auf *B*, *B'* ruhen, u. bringen die Salze trocken in die Flamme des von *C* getragenen Brenners *E*. Die Räder haben einen Durchmesser von 8 cm und machen eine Umdrehung in 6—10 Minuten. (Washington Chem. Soc. [13/4.*]; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 121—23.) BODLÄNDER.

H. W. Wiley, *Verbesserter Extraktionsapparat.* Von den **93**. I. 917 beschriebenen Extraktionscylindern werden je vier zweckmäſsig in einem Apparat von der Form der Figur 47 zusammen erhitzt. Das Wasserbad, in welchem die Erwärmung vorgenommen wird, besteht aus den beiden vollständig von einander getrennten Teilen

K und *K'*. *K* steht auf den Füßen *U*, *U'* und wird mit der Heizflüssigkeit bis zur Höhe *W* gefüllt. Der doppelte Boden *O* hat Ausschnitte, auf welchen die Extraktionsröhren ruhen. Zwei gegenüberstehende Wände von *K* bestehen aus Glas oder Glimmer, damit man den Verlauf der Extraktion beobachten kann. Aus demselben Grunde hat auch das obere Gefäß *K'* zwei durchsichtige Wände. Der Boden *N*, *N'* des Gefäßes *K'* enthält vier durchbohrte Gummistopfen *I*, *I'*, durch welche die Extraktionscylinder geschoben werden. Die Gummistopfen werden, wie aus der oberen Figur ersichtlich ist, mittels Messingringen *G*, *G'* festgehalten. *K'* ist mit zwei Stutzen *P* und *P'* versehen, so daß der obere Teil der Extraktionscylinder durch einen dünnen Wasserstrahl, der bei *P* ein und bei *P'* austritt, von außen gekühlt werden kann.

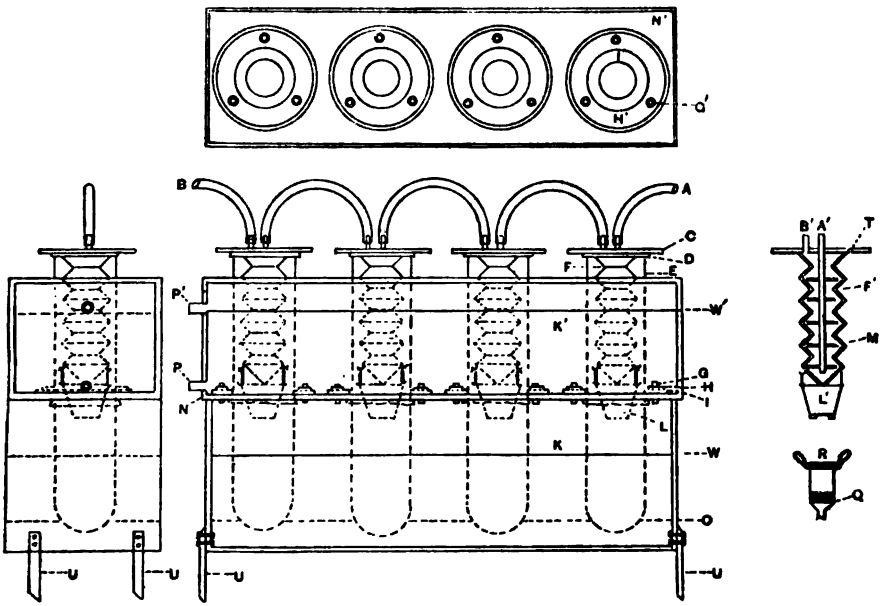


Fig. 47.

Man kann auch *P* verschließen und *K'* von *P'* aus mit W. oder Eiswasser füllen. Das Kühlwasser für das Innere der Cylinder dringt in den Kühlturm *M* durch *A'* (rechte seitliche Zeichnung) ein und aus demselben durch *B'* in den nächsten Kühlturm. Der Spalt bei *T* bleibt geöffnet, bis der Dampf des Lösungsmittels das Innere des Cylinders gefüllt hat. Das zu extrahierende Material befindet sich entweder in dem durchbohrten Tiegel *L'* oder in einem Glasextraktionsgefäße *R* (seitliche Figur rechts unten), in welches bei *Q* ein durchbohrtes Platinschälchen eingeschmolzen ist, auf dem ein Asbestfilz ruht. Soll die Extraktion durch Ä. geschehen, so schiebt man die Cylinder etwas tiefer durch die Gummistopfen, so daß mindestens eine von den Einschnürungen des Kühlturmes unter das Diaphragma reicht. Dadurch wird verhindert, daß der kondensierte Ä. an den Seitenwandungen des Cylinders herabfließt, ohne durch das zu extrahierende Material zu tropfen. Bei der Extraktion durch 80%igen A. wendet man als Heizflüssigkeit ein Gemisch aus zwei Teilen Glycerin u. einem Teil Wasser an. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 123—26; U. S. Dep. of Agriculture.) BODLÄNDER.

O. S. Doolittle, *Das Torsionsviskosimeter* (Fig. 48). Die üblichen Methoden zur Bestimmung der Zähigkeit von Ölen beruhen auf der Messung der Ausflufsgeschwindigkeit aus engen Röhren. Die Reinigung der Kapillaren u. der Öle erfordert hier bei mehr Zeit als die Bestimmung; dieselbe Kapillare eignet sich nicht zur Unters. von Fll. sehr verschiedener Zähigkeit; die relative Ausflufsgeschwindigkeit wird von der Höhe der überstehenden Flüssigkeitssäule vom D. des Öls und den Dimensionen des Apparates beeinflufst, und deshalb ist eine allgemeine Vergleichbarkeit der Resultate erschwert. Auch macht die Anwendung verschiedener Temperaturen Schwierigkeit. Der Apparat des Vfs. beruht auf dem Prinzip der Torsionswage. Ein Stab

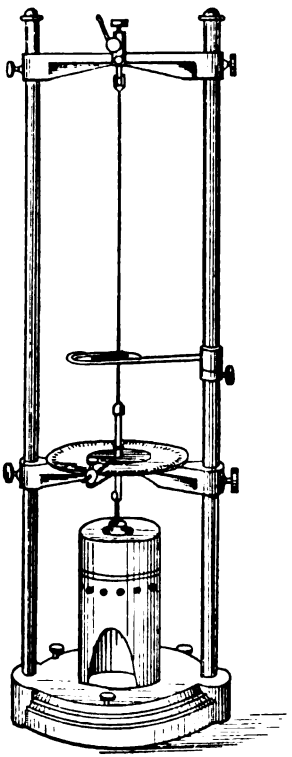


Fig. 48.

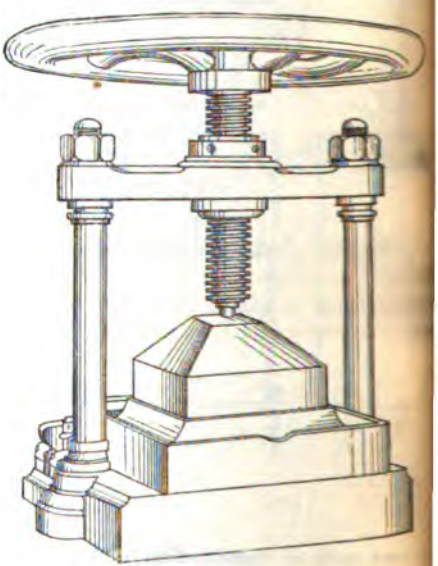


Fig. 49.

draht wird an dem oberen Knopf befestigt, mit diesem ist die mit Teilkreis versehene Platte verbunden, und unter dieser hängt ein in das Öl eintauchender Cylinder von 2 Zoll Länge und $^1/_2$ Zoll Durchmesser. Man dreht den oberen Knopf um 360° während der Teilkreis festgeschraubt ist, l. dann die diesen festhaltende Schraube und beobachtet die ersten drei Ausschläge. Drehe sich der Teilkreis um 350° nach rechts, dann um 338° nach links und hierauf um 328° nach rechts, so wird 350 + 338 — (338 + 328) = 22° als Mafs der Zähigkeit betrachtet, wovon der Wert abzuziehen ist, der sich bei Schwingung in Luft ergiebt. Das Ölgefäfs steht in einem Bade von W. oder Paraffin, durch welches das Öl leicht auf eine beliebige, der Verwendung desselben entsprechende Temperatur gebracht werden kann. (Drugs, Oils and Paints Juni 1893; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 172—77.) Bodländer.

Otto N. Witt, *Über einige neue Laboratoriumsapparate.* 1. *Laboratoriumspresse* (Fig. 49. S. 516). Aus Stahl u. Gufseisen gebaute Spindelpresse mit massivem Porzellanpreſsbecken. Die untere Bodenfläche, 240 mm im Quadrat, hat umlaufende Rinne mit Schnauze, die obere Bodenfläche, 155 mm im Quadrat, ist pyramidal u. an der Spitze von einer mit Kautschuk gefütterten Gufseisenkappe versehen. Die Preſsflächen sind sauber geschliffen und mit sich kreuzenden Rinnen versehen.

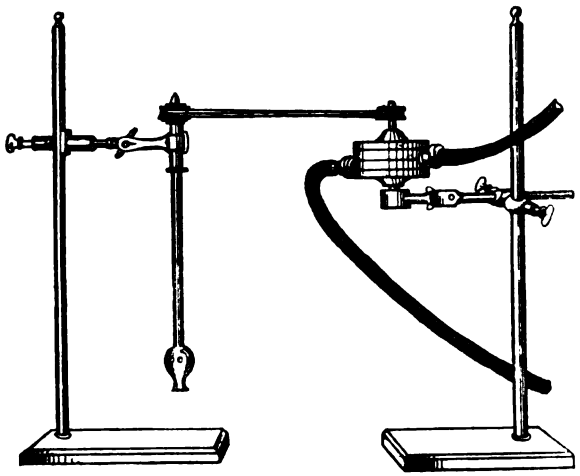


Fig. 50.

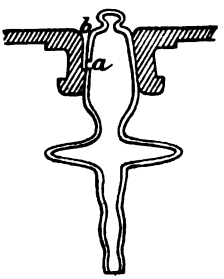


Fig. 51.

2. *Rührwerk* (Fig. 50). Die bekannte RABE'sche Turbine treibt einen vertikalen Glasstab, der unten eine hohle, nach unten offene und mit vier seitlichen Löchern versehene Birne trägt. Die Fl. wird aus diesem heraus geschleudert und tritt unten nach. Der geringe Umfang gestattet das Einführen in Kolben etc. bei Destillation etc.

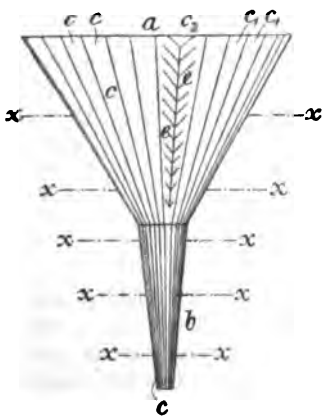


Fig. 52.

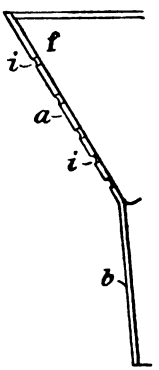


Fig. 53.

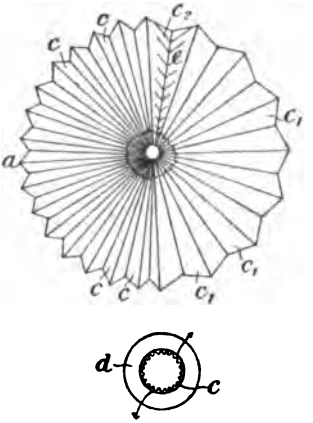


Fig. 54.

Als Lager für den Glasstab mit Rolle dient ein Glasrohr, als Schmiermittel ein Gemisch von Vaseline u. wasserfreiem Lanolin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1694—98. 10/7. [29/6.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) WAGNER.

O. Ernst, *Neuer Hahn für Vakuumexsikkatoren* (Fig. 51 S. 517). Der hohle Hahn öffnet sich bei *a* in den Exsikkator, wenn *a* mit dem schmalen Schlitz *b* der Tubusöffnung sich deckt. Bezugsquelle WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin C. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1698—99. 10/7. [29/6.] Charlottenburg Technol. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

A. Diehl, *Trichter*. Die Trichter vom Vf. (DRP. Nr. 69583) sind gewellt oder geriefelt, wie Fig. 52—54 S. 517 andeuten. Die Riefeln des Halses *b* sollen nicht nur die bisher öfter gemachte, längs des Halses verlaufende Rinne ersetzen, sondern bezwecken, hauptsächlich ein u. denselben Trichter für verschieden weite Flaschenhälse verwendbar zu machen, indem die aus dem Inneren der Flasche verdrängte Luft in jeder Höhenstellung des Trichters (wie durch die punktierten Linien *x*—*x* angedeutet) zwischen der äufseren Riefelung und dem Flaschenhals *d* entweichen kann. Tiefere, somit breitere Riefeln als c_1 erhalten vorteilhaft noch schräge Riefeln *e*, wie dies bei den Riefeln c_2 gezeigt ist; sie verlaufen schräg nach unten in die Vertiefung der Riefel, u. bleibt bei dieser Anordnung je eine Riefel frei. Für besonders rasche Filtrierung werden aufserdem noch Bohrungen im Trichteroberteil vorgesehen, welche an diesen Stellen das eingelegte Filterpapier *f* an der Auflagefläche bloßlegen, so dafs die filtrierte Fl. nicht nur längs der inneren, sondern auch längs der äufseren Riefeln in die Flasche abfliefst. In diesem Falle müssen einige der Riefeln freibleiben, damit durch diese die Luft entweichen kann. (Z. angew. Ch. 1893. 459—60.) ARENDT.

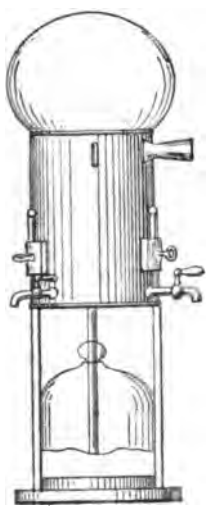


Fig. 55.

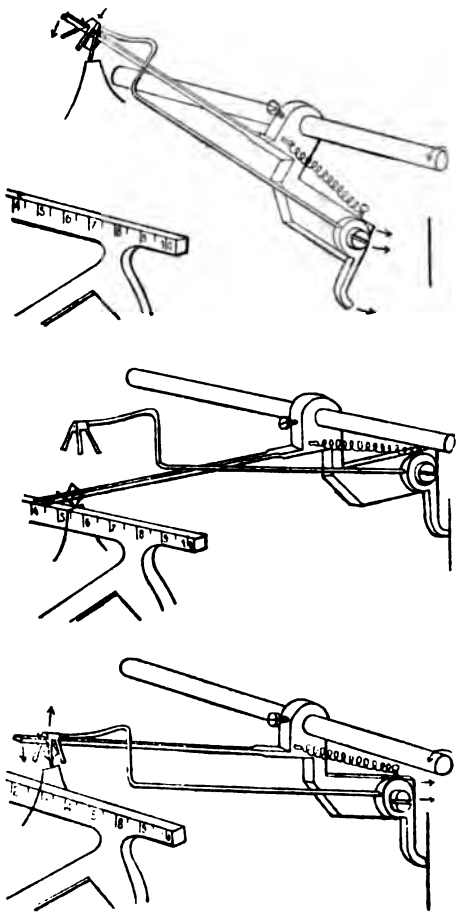


Fig. 56.

J. J. Hofman, *Ein neuer Universalapparat* (Fig. 55). Derselbe besteht aus einem schweren eisernen Fuſse mit drei starken Trägern, welche ein mittels Klemmschrauben verstellbares, innen verzinntes, kupfernes Gefäſs tragen. Dieses dient einerseits als konstantes Niveau für drei Wasserbäder, welche damit vermittels dreier Wasserhähne verbunden werden können, andererseits als Kühler, wozu in seinem Innern eine Zinnschlange angebracht ist. Endlich ist unter demselben noch ein herausnehmbarer Exsikkator angebracht, und wird ein Gasverteiler mit verschiedenen Hähnen zugegeben. Der Apparat wird von J. C. Th. MARIUS in Utrecht geliefert. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 198—201.) MUHLERT.

Anton Karl Markl, *Über eine Reitersicherung an analytischen Wagen.* Um das Abspringen des Reiters beim Wägen zu verhindern, hat A. VERBECK in Dresden eine Sicherung konstruiert, welche aus einem Winkelhebel mit einer Klaue besteht. Wird der Reiter von dem Wagebalken gehoben, so drückt die Klaue mittels der Spiralfeder denselben leicht an den Reiterarm. Beim Aufsetzen des Reiters läſst die Klaue den Reiter wieder los, indem das hintere Ende des Winkelhebels sich gegen die Glaswand des Wagengehäuses stemmt. In Fig. 56 auf S. 518 ist die Vorrichtung in den drei charakteristischen Stellungen gegeben. Ältere Wagen können mit der neuen Sicherung versehen werden. (Z. anal. Chem. **32**. 431—33. 4/8. Prag-Weinberge.) FROMM.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Sv. Arrhenius, *Die Elektrolyse von Alkalisalzen.* Die Zeit, welche bei der Elektrolyse von Salzen des Kaliums, Natriums und Lithiums zwischen Quecksilberelektroden verfloſs, bis Wasserstoffentwicklung eintrat, wurde in ihrer Anhängigkeit von Stromstärke, Temperatur, Konzentration und Natur der Lsg. untersucht; die Messungen waren ziemlich unsicher und gaben sehr schwankende Resultate, so daſs eine Aufzählung von Einzelheiten unterbleiben kann. Die Menge von Alkalimetall, die bei der verhältnismäſsig groſsen angewandten Stromdichte in das Amalgam mitgerissen wurde, wuchs natürlich mit jener. Ferner war die bis zum Auftreten von Wasserstoffbläschen nötige Zeit um so gröſser, je niedriger die Temperatur war, was ja ebenfalls selbstverständlich ist; sie wuchs ferner mit der Konzentration und war am kleinsten für die Natriumsalze, gröſser für die Lithiumsalze und am gröſsten für die Kaliumsalze. Vf. meint, aus diesen Verss. allgemeine Schlüsse ziehen zu dürfen, indem er im Gegensatz zu den sorgfältigen Unterss. von LE BLANC (**91**. II. 739) eine primäre Abscheidung von Alkalimetall annimmt. (Bei den Unterss. von LE BLANC handelt es sich um reversible, bei denen des Vfs. offenbar um turbulente Vorgänge. D. Ref.)

In einem hierauf folgenden theoretischen Teile sucht Vf. die neueren Theorien über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen auf die *galvanische Polarisation* anzuwenden; ein kurzer Auszug läſst sich aus den diesbezüglichen Spekulationen, die hauptsächlich die Frage nach den primären und sekundären Abscheidungen bei der Elektrolyse betreffen, wohl kaum geben; im Gegensatz zu LE BLANC und allen bisherigen Forschern auf diesem Gebiete hofft Vf. nicht von der reversiblen, sondern von der mit groſser Stromdichte ausgeführten Elektrolyse Aufklärungen, weil „bei schwachen Strömen die sekundären Prozesse immer Zeit haben, sich abzuspielen". Als bemerkenswertes Resultat erklärt es Vf., daſs er durch sein kritisches Studium zu dem Resultat gekommen sei, daſs die Ausscheidung der leitenden Bestandteile (Ionen) der elektrolysierten Fl. immer den primären Prozeſs ausmache.

Schlieſslich berechnet Vf. auf zwei Wegen die elektrolytische Dissociation reinen W., von denen der eine mit dem kürzlich von OSTWALD (**93**. I. 1002) eingeschlagenen identisch ist und auf der Berechnung der zur reversiblen Zers. des W. nötigen elektro-

motorischen Kraft (freien Energie) beruht; er lieferte bei Benutzung der Messungen von LE BLANC:

$0{,}11 \times 10^{-6}$ Grammäquivalente freier H-, bez. OH-Ionen pro Liter.

Der zweite Weg beruhte auf der Hydrolyse der Salze schwacher Basen oder Säuren (vgl. hierzu ARRHENIUS, **90**. I. 659) und lieferte bei Benutzung der Zahlen von SHIELDS (**93**. I. 920) $0{,}1125 \times 10^{-6}$ bei 25°. (Z. physik. Chem. **11**. 805—28. Stockholm.) NERNST.

W. Ostwald, *Über den Erfinder der Methode des Schwebens zur Dichtebestimmung bei festen Körpern.* Die Methode rührt nicht von DUFOUR her, wie man gewöhnlich annimmt, sondern ist bereits von DAVY benutzt worden, der die D. von Natriummetall durch Schwimmen in einem Gemisch von Naphta und Sassafrasöl bestimmte. (Z. physik. Chem. **12**. 94.) NERNST.

J. W. Capstick, *Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Paraffine und ihrer Monohalogenderivate.* Zur Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen wurde die Methode von KUNDT angewandt. Für die Berechnung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen aus der Schallgeschwindigkeit ist eine genaue Kenntnis der *Gasdichte* erforderlich, und diese wurde beim Propan und bei allen angewandten Halogenderivaten in dem Apparat Fig. 57 bestimmt. Das Rohr *DK* wurde kalibriert, der Gesamtinhalt des Apparates wurde durch Füllung mit Wasser und Wägung desselben ermittelt und hieraus das Volum des nicht kalibrierten Teiles von *A* bis *K* bestimmt. Eine gewogene Menge des verflüssigten Gases, dessen Volum zu bestimmen war, wurde in einem kleinen zugeschmolzenen Rohre bei *D* eingeführt und durch Neigung des Apparates nach *M* gebracht. Dann wurde *D* durch einen Stopfen verschlossen und der Apparat vermittels des Dreiweghahnes *G* leer gepumpt. Hierauf wurde aus dem Gefäße *H* Quecksilber in den Apparat gebracht, der Hahn *E* geöffnet und aus dem mit dem Kathetometer abgelesenen Unterschied zwischen dem Stande des Quecksilbers in *C* und in dem offenen Rohre *F*, sowie aus dem Barometerstand wurde die Spannung der Luft im Apparate bestimmt. Durch Schütteln des Apparates wurde das zugeschmolzene Röhrchen in das Rohr *B* gebracht, wo es beim Auffallen auf den Boden *A* zerbrach u. bei gewöhnlicher Temperatur verdunstete. Durch erneute Messung des Niveauunterschiedes wurde die Dampfspannung und hieraus die Dampfdichte berechnet. Die Resultate stimmten auf Zehntelprozente unter einander überein.

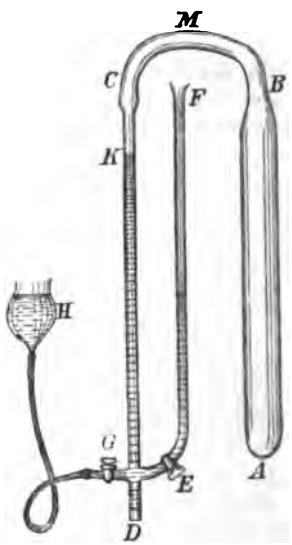


Fig. 57.

Für die Berechnung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen wurde auch die Abweichung der Gase vom BOYLE'schen Gesetze berücksichtigt. Die beobachteten *Werte des Verhältnisses der spezifischen Wärmen* waren im Mittel aus 3—9 Bestimmungen für jedes Gas unter Abweichungen bis zu 2% für Grubengas, bis zu $1\frac{1}{2}$% für Methyljodid und bis zu 1% für die übrigen Gase die folgenden:

Grubengas	Methylchlorid	Methyljodid	Methylbromid
1,313	1,279	1,274	1,286

Äthan	Äthylchlorid	Äthylbromid	Propan
1,182	1,187	1,188	1,130

Normalpropylchlorid	Isopropylchlorid	Isopropylbromid
1,126	1,127	1,131.

Die Gase lassen sich also in vier Gruppen einteilen, so daſs die Glieder jeder Gruppe nahezu gleiche Werte des Verhältnisses der spezifischen Wärmen besitzen. Die erste Gruppe besteht nur aus Methan, die zweite aus dessen Monohalogenderivaten, die dritte aus dem Äthan und seinen Monohalogenderivaten, die vierte aus dem Propan und seinen Monohalogenderivaten. Bei gleichem Verhältnis der spezifischen Wärmen zweier Gase ist auch das Verhältnis der für die innere Bewegung im Molekül bei Temperaturerhöhung aufgewandten Energie zur Gesamtenergie gleich, und hieraus folgt, daſs, wenn man das Grubengas ausnimmt, Verbb. ähnlicher Formel ein gleiches Vermögen, Energie zu absorbieren, besitzen. Daraus folgt auch, daſs die Energieabsorption einander vertretender Atome gleich ist. Äthan und Propan haben vermutlich dieselbe Atomgruppierung wie ihre Monohalogenderivate, Methan dagegen hat eine von den Derivaten verschiedene Gruppierung. (Royal Society [15/6.*]; Chem. News **68**. 39—40. 28/7.) BODLÄNDER.

Mejer Wildermann, *Die nichtelektrolytische Dissociation in Lösungen. 1. Abhandlung.* Vf. stellt die Hypothese auf, daſs die Abweichung, welche der bei verschiedenen Verdünnungen aus dem Leitungsvermögen berechnete Dissociationsgrad von den aus der Gleichung der Dissociationsisotherme berechneten Werten (sog. „Verdünnungsgesetz") aufweist, auf eine Bildung komplexer Moleküle zurückzuführen sei. So sollen in Chlorkaliumlsgg. die elektrisch neutralen Moleküle:

$$KCl,\ K_2Cl_2$$

und ihre Ionen:

$$\overset{+}{K_2}Cl,\ K\overset{-}{Cl_2},\ \overset{+}{K},\ \overset{-}{Cl},$$

vorhanden sein. Daſs dann die gewöhnliche Dissociationsgleichung hinfällig wird, ist evident; weitere Belege für obige Vermutung (die keineswegs neu ist, sondern bereits von HITTORF, späterhin von ARRHENIUS u. a. geäuſsert wurde! D. Ref.) finden sich in der Abhandlung nicht vor, auch nicht einmal der Nachweis, daſs diejenige Gleichung der Dissociationsisotherme, zu welchen obige Anschauung hinführen würde, der Erfahrung genügt. Vf. verspricht dafür, in späteren Abhandlungen die „umgestaltende Bedeutung seiner nichtelektrolytischen-elektrolytischen Dissociationstheorie" für eine Reihe anderer Phänomene in ähnlicher Weise, wie er es für die Leitfähigkeit nachgewiesen habe (? D. Ref.), klarzustellen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1773—86.) NERNST.

Hugo Schiff, *Über kolloidale Modifikationen krystallisierbarer Salze.* Anschlieſsend an die Mitteilung BUCHNER's (S. 319) über die kolloïdale Modifikation von Bariumsulfat, veröffentlicht Vf. einige weitere einschlägige Beobachtungen. Lsgg. von Barium- oder Bleiacetat werden durch Schwefelsäure gallertartig gefällt; aus einer konz. Lsg. von neutralem Kaliumtartrat in W. fällt A. ein leimartiges, nicht krystallisierendes Öl. Dasselbe findet statt, wenn man Weinsäure zu einer mit A. unvollständig gefällten Lsg. von Kaliumtartrat setzt. Weinsaures Blei löst sich in konz. NH_3, und die Lsg. gesteht nach einiger Zeit zu einer wasserhellen Gallerte. (Chem.-Ztg. **17**. 1000.) MUHLERT.

A. F. Holleman, *Die Bestimmung der Löslichkeit einiger sogenannter unlöslicher Salze.* Vf. bedient sich zu diesem Zwecke der Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens der betreffenden Salzlsgg. Nimmt man an, daſs in diesen, sehr verd.

Lagg. eine vollständige Spaltung der Salze in ihre Ionen stattgefunden hat, dann sollte bei weiterer Verd. das molekulare Leitungsvermögen sich nicht mehr ändern, d. h.:

$$\mu_v = \mu_\infty .$$

Ist nun μ_∞ bekannt, so läßt sich aus der Formel:

$$\mu_v = K \frac{v\,a}{w\,b}$$

(Z. physik. Ch. **2**. 567) v (= Volum der Lsg., welche ein Gramm-Äquivalent des Elektrolyten in Lsg. hält) berechnen. Es ist:

$$v = \mu_\infty \frac{w\,b}{K\,a} .$$

μ_∞ braucht nur für ein Salz des betreffenden Metalls bekannt zu sein, für die übrigen läßt es sich dann berechnen, wenn für korrespondierende Salze eines anderen Metalls der Unterschied der Werte μ_∞ bekannt ist. Die Bestimmungen wurden nach der Methode von Ostwald (Z. physik. Ch. **2**. 561) ausgeführt.

Es ergaben sich folgende Werte:

	Temperatur. Grade.	1 Äq. l. in L : (v).	1 Teil l. sich in Teilen W.:
1. Gips ($^1/_2$ $CaSO_4$)	15,2	36,9	543
2. Silbersalicylat	25	256,8	1 048
3. Silberbenzoat	24	131,6	575
4. Bariumsulfat	18	50 055	429 700
„	37,7	37 282	320 000
5. Strontiumsulfat	16,1	924,4	10 070
„	26,1	920,8	10 030
6. Chlorsilber	13,8	102 710	715 800
„	26,5	55 120	384 100
7. Bromsilber	20,2	368 700	1976 650
„	38,4	145 000	775 400
8. Jodsilber	28,4	252 000	1074 040
„	40,4	98 760	420 260
9. Calciumoxalat	13,6	12 150	28 600
„	24	10 200	32 000
10. Bariumcarbonat	8,8	6 311	64 070
„	24,2	4 488	45 566
11. Strontiumcarbonat	8,8	8 986	121 760
„	24,3	6 750	91 468
12. Calciumcarbonat	8,7	4 975	99 500
„	23,8	4 002	80 540

Auf dieselbe Temperatur von 13,8° bezogen, ist für AgCl, AgBr, AgJ v = 102710, 540 500 u. 770 400. (Maandbl. Natuurw. **18**. 45—58. Groningen.) Muhlert.

Anorganische Chemie.

O. Brunck, *Über Ozonbildung bei hohen Temperaturen.* (Vorl. Mitt.) Vf. weist nach, daß der vermeintliche Chlorgehalt des Sauerstoffs, der aus Kaliumchlorat und Braunstein bereitet wird, ein Gehalt an Ozon ist. *Ozon* ist, entgegen der früheren Annahme, ziemlich beständig bei höheren Temperaturen. Absolut reines Kaliumchlorat liefert, für sich erhitzt, kein Ozon, setzt man Spuren eines indifferenten Körpers hinzu, so erhält man sofort kräftige Ozonreaktionen. Die Oxyde des Kupfers, Eisens und Zinks sind beim Erhitzen indifferent, Silberoxyd, Quecksilberoxyd und

Bleisuperoxyd bilden Ozon in sauerstofffreier Atmosphäre, Mangansuperoxyd, Kobaltoxyd und Nickeloxyd (Sesquioxyd) bilden kein Ozon in sauerstofffreier Atmosphäre, bedeutende Mengen beim Erhitzen mit Kaliumchlorat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1790—94. 27/7. [6/7.] Freiberg. Lab. d. Bergakademie.) FROMM.

Theodor Wilm, *Über quecksilberhaltige Goldkrystalle.* Löst man unter W. befindliches Au, in Form feiner Reguli, feiner Körner oder als feines Pulver, in so viel Hg, daſs das Amalgam noch leichtflüssig ist, und erschöpft dann das Amalgam mit starker HNO_3, so hinterbleibt ein Hg-haltiges Au, das kaum u. Mk. deutlich kryst. Struktur zeigt. Wendet man zur Amalgamierung des Au unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ein schwaches, also noch fl. Natriumamalgam an, so verbleibt das Au nach dem Sd. mit starker HNO_3 in mehr oder minder groſsen und deutlich ausgebildeten, stark glänzenden nadel- oder säulenförmigen Krystallen, die sämtlich Hg enthalten. Je nach der Versuchsanordnung zeigten diese Krystalle 5,45—11,45% Hg. Wurde das Amalgam, das Krystalle nadelförmiger Struktur mit 11,45% Hg geliefert hatte, nochmals mit Na-Amalgam stehen gelassen, so hinterblieben nach dem Auskochen mit HNO_3 reguläre Krystalle, mit Würfel u. wahrscheinlich auch mit Rhombendodekaeder kombinierte Oktaeder. Ganz unbedeutende Versuchsabänderungen wirken also sehr bedeutend auf die äuſsere Form ein. Um möglichst groſse Krystalle zu erhalten, muſs man 1. recht schwaches, fl. Na-Amalgam, 2. recht fein verteiltes, frisch dargestelltes, feuchtes Au anwenden und 3. die Mischung von Au- und Na-Amalgam unter k. W. nicht lange stehen lassen. — Nach E. FEDOROFF gehören die prismatischen Au-Krystalle dem kubooktaedrischen System an und kommen den natürlichen Au-Krystallen G. VOM RATH's sehr nahe.

Bei der Einw. des W. bei gewöhnlicher Temperatur auf das Au-Amalgam tritt stets folgende Erscheinung auf: Nach erfolgter Lsg. des Au im Na-Amalgam beginnt, von dessen Oberfläche ausgehend, eine Färbung des Wassers, von Rosarot durch alle Nuancen des Rot hindurchgehend, bis schlieſslich eine ziemlich dunkelviolette, absolut klare alkal. Fl. entstanden ist. Oft bilden sich auch auf dem Na-Amalgam blutrote Flecken und Adern, die sich dendritisch über die Metalloberfläche verbreiten. Die filtrierte, dunkelviolette alkal. Fl. setzt erst nach längerem Stehen an der Luft minimale Mengen eines unendlich feine Flöckchen bildenden schwarzen Pulvers ab; schneller und weit reichlicher geht die Abscheidung dieses Pulver beim Erwärmen der dunklen Lsg. auf dem Wasserbade vor sich. Der auch noch auf anderen Wegen erhältliche schwarze Nd. ist eine besondere *Modifikation des Goldes*, die nur bei Ggw. von Na-Amalgam auftritt, mit Hg allein beobachtet man weder die erwähnte Farbenerscheinung, noch die Ausscheidung des schwarzen Goldpulvers. Beim Glühen liefert das schwarze Gold ein dem Caput mortuum ähnlich gefärbtes, violettrotes, dichteres Pulver, das in der Kälte die gewöhnliche Farbe fein verteilten Goldes zeigt und die gewöhnliche Au-Modifikation darstellt. Das schwarze Au ist ll. in Königswasser, und $FeSO_4$ fällt aus der Lsg. gewöhnliches Au; es ist l. in alkal. W. und läſst sich mit Hg oder Na-Amalgam nicht amalgamieren. (Z. anorg. Ch. **4**. 325—34. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kais. Nikolai-Ing.-Ak.) HEFELMANN.

H. L. Wells, *Über einige Doppelsalze von Bleitetrachlorid.* Die Existenz von $PbCl_4$ folgerte man schon lange daraus, daſs PbO_2 beim Auflösen in k. HCl eine gelbe Lsg. ergiebt. SOBRERO und SELMI beschreiben ein Salz: $PbCl_4 + 9NaCl$, NICKLÈS eine Verb. $PbCl_4 + 16CaCl_2$, die aber nicht in fester Form erhalten wurden. Eigentliche $PbCl_4$-Doppelsalze mit NH_4Cl und KCl hat nur NIKOLJUKIN dargestellt, indem er PbO_2 im geschlossenen Rohr mit konz. HCl löste und zu der Lsg. Alkalichlorid hinzufügte. Er erhielt citronengelbe Doppelsalze stabiler Natur; das NH_4-Salz zersetzte sich bei 120°. — Vf. erhielt folgende $PbCl_4$-Doppelsalze in regulären Oktaedern: $(NH_4)_2PbCl_6$—K_2PbCl_6—Rb_2PbCl_6—Cs_2PbCl_6, und somit schlieſst sich das

UNIV.

Pb den anderen Metallen der vierten MENDELEJEFF'schen Gruppe, welche sie reguläre, im wasserfreien Zustande oktaedrische Tetrahalogenverbb. liefern, völlig

Die $PbCl_4$-Doppelsalze zers. sich mit W. unter Bildung von PbO_2 u. Freiwe von Cl, wahrscheinlich wie folgt:

1. $PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl$, 2. $PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H$

Der Umfang der zweiten Rk. hängt von der Verd. und der Temperatur Das Cs-Salz ist bei Ggw. von Cl fast völlig unl. in konz. Lgg. von CsCl und in und zers. sich mit W. langsamer als die übrigen Salze. Alle Salze lassen sich Cl-haltiger HCl auswaschen, sind beständig an der Luft und zers. sich in Kapi röhren erst bei höherer Temperatur, das NH_4-Salz bei 225°, das K-Salz bei 190°, Cs- und Rb-Salz bei ca. 280°. — Das Na- oder das Ca-Salz konnten nicht erh werden.

1. *Ammoniumchloridbleitetrachlorid,* $(NH_4)_2PbCl_6$. Darst.: PbO_2 wurde mit w verd. HCl bei 0° gel. und die Lsg. durch Asbest filtriert u. mit einer k., konz. von NH_4Cl in verd. HCl versetzt. Gelbe Krystalle. — 2. *Kaliumchloridbleitetrachl* K_2PbCl_6. Darst.: Cl wurde in eine konz. Lsg. von KCl und $PbCl_2$ in HCl bei eingeleitet und die Lsg. mit einer ebenso, jedoch ohne KCl bereiteten Lsg. ver da K_2PbCl_6 nach NIKOLJUKIN in überschüssigem KCl l. ist. Gelbe Krystalle 3. *Rubidiumchloridbleitetrachlorid,* Rb_2PbCl_6, wie 2 dargestellt. — 4. *Cäsiumchl bleitetrachlorid,* Cs_2PbCl_6. Darst.: Einleiten von Cl in eine Lsg. von $PbCl_2$ und C schüssigem CsCl oder, ohne Überschuſs von CsCl bei Ggw. von HCl. Nach ersten Verf. erhält man ein citronengelbes Salz, nach dem zweiten, zumal bei G starker HCl und $PbCl_2$-Überschuſs ein dunkelbraunes Salz; die Ursache der Br färbung ist nicht zu ergründen. Beide Salze krystallisieren in regulären Oktae (Z. anorg. Ch. **4**. 335—40. [3.] Sheffield. Scientific School.) HEFELMAN

H. L. Wells, *Über einige Halogenverbindungen von Kalium und Blei.* Ver lich bemühte sich Vf., die den Doppelchloriden M_2PbCl_6 (vgl. vorig. Ref.) en Bromide und Jodide darzustellen. Nur beim K wurden Salze mit gröſserem Hal gehalt gewonnen, die indes in ihrer Zus. dem Doppelchlorid nicht entsprechen, dern wahrscheinlich folgende Zus. besitzen: $K_2Pb_2J_6.4H_2O$ und $K_2Pb_2Br_6.4H_2O$, die man auffassen kann als $3KJ.2PbJ_2.J.4H_2O$ und $3KBr.2PbBr_2.Br.4H_2O$. — $K_2Pb_2J_6.4H_2O$, glänzende, schwarze, lange Prismen, die durch wechselnde Me KJ verunreinigt waren. Ziemlich beständig. Die Verb. zeigte niemals eine Formel $KPbJ_3 + 2H_2O$ entsprechende Zus., so sehr auch der Zusatz von J bei Darst. variiert wurde. — *Bromid,* $K_2Pb_2Br_6.4H_2O$, dunkelbraune, feste, schar grenzte Prismen, die leicht etwas KBr einschlieſsen. Leichter zersetzlich. — beständige Jodid liefert mit dem unbeständigen Bromid ziemlich beständige, isom Mischungen tetragonaler Prismen der Formel $K_2Pb_3(BrJ)_6.4H_2O$. Die Natur d Mischkrystalle, die auch bei geringem J-Gehalt noch stabil sind, bleibt noch au klären. (Z. anorg. Ch. **4**. 346—51. [April] Sheffield. Scientific School.) HEFELM

Edgar F. Smith und **Victor Lenher,** *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Molybdänylchlorid.* TUTTLE erhielt 1857 durch Einw. von NH_3 auf MoO_2 verschiedenen Temperaturen Verbb. wechselnder Zus., welche jedoch stets außer noch N, O und H enthielten; wurde an Stelle von MoO_2 Molybdänchlorid der V von trocknem NH_3 bei einem gerade zur Verflüchtigung des NH_4Cl hinreichen Hitze ausgesetzt, so entstand eine gesinterte, schwarze, metallische Verb. der ann lichen Zus. $Mo_2N_2 + Mo(NH_2)_2$. Bei Temperaturen unter intensiver Rotglut en auch UHRLAUB 1859 stets H-haltige Mo-N-Verbb., bei intensiver Rotglut dagegen Verb. Mo_2N_2; durch Einw. von NH_3 auf MoO_2 erlangte er nur blauschwarze „Pse morphosen" wechselnder Zus. Ein Molybdänamid war weder von TUTTLE, noch

UHRLAUB dargestellt worden. — Vff. versuchten, durch Einw. von NH_3 auf MoO_2Cl_2, Molybdänylchlorid, das Amid, $MoO_2(NH_2)_2$, zu gewinnen. MoO_2Cl_2 stellte man durch Einw. von trocknem Cl auf MoO_2 bei sehr gelinder Wärme dar. Bei einer zum Austreiben des NH_4Cl hinreichenden Hitze entstand ein schwarzer, metallischer Körper mit 73,6% Mo, 6,00% N, 19,96% O u. 0,43% N [$= Mo_5O_8N_2H_2 = MoO(NH_2).MoONH.3MoO_2$ oder $4MoO_2.Mo(NH)_2$], dessen Zus. mit der von UHRLAUB beschriebenen schwarzen Pseudomorphose nahezu übereinstimmt. Der Körper ist beständig gegen Luft u. HCl, wird von verd. Alk. nur langsam angegriffen und von schm. KOH unter NH_3-Entw. zers. Beim Erhitzen in N-Atmosphäre spaltet sich W. ab, und es bildet sich ein rötlicher Körper, der Spuren von N enthält, im übrigen nur MoO_2. Die schwarze Verb. reduziert $AgNO_3$-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. — Wurde die Hitze bei Einw. von NH_3 auf MoO_2Cl_2 bis auf Hellrotglut nach und nach gesteigert, so bildete sich eine amorphe, metallische, schwarze Masse mit 67,87% Mo, 7,00% N, 1,19% H und 23,94% O entspr. der Formel $Mo_5O_{14}N_2H_{10} = 4MoO_2.2MoO_2(NH_2)_2.MoO_2NH_2$. Verd. Alkalien sind ohne Einw. Schm. mit KOH liefert NH_3-Entw., k. HNO_3 zers. die Verb. unter Funkensprühen. — Molybdänylamid, $MoO_2(NH_2)_2$, wurde nimals erhalten; die Zus. der Reaktionsprodukte ist von der Dauer und Temperatur der Einw. abhängig. Aus dem Verhalten der Verbb., $AgNO_3$-Lsgg. mehr oder weniger schnell zu reduzieren, und wegen der Analogie ihrer Bildungsweise mit den Verbb. $H_2N.SO_2.OH$; $HN(SO_2.OH)_2$; $N(SO_2.OH)_3$ möchten Vff. folgende Formulierung für die Verb. $Mo_5O_8N_2H_2$ vorschlagen:

$$\left.\begin{array}{l} H-N<\begin{matrix}MoO_2\\MoO_2\end{matrix}\\ H-N<\begin{matrix}MoO_2\\MoO_2\end{matrix}\\ H-N<\begin{matrix}MoO_2\\MoO_2\end{matrix}\end{array}\right\}Mo$$

SMITT zeigte früher, daſs metallisches Mo die charakteristische Eigenschaft besitzt, $AgNO_3$-Lsg. zu reduzieren. (Z. anorg. Ch. **4**. 374—80. [16/5.] Universität von Pennsylvanien.) HEFELMANN.

Arthur Rosenheim, *Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.* 1. Mitteilung. *Verhalten der Oxalsäure und ihrer Salze gegen Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäure.* Schon seit längerer Zeit sind Verbb. dieser Art bekannt, z. B. von Oxalsäure mit Sb_2O_3, As_2O_3 u. den schwachen Säuren PtO_2 und Al_2O_3, ferner von Weinsäure mit B_2O_3 und Sb_2O_3, von Citronensäure mit B_2O_3 etc. Genauere u. umfassendere Bearbeitung haben diese komplexen Verbb. bisher nicht erfahren.

I. Qualitatives Verhalten anorganischer Metallsäuren gegen organische Säuren. Einbasische organische Säuren lieſsen sich mit WO_3, MoO_3 und Vd_2O_5 nicht vereinigen. Von zweibasischen Säuren lieſs sich bei Oxalsäure deutliche Einw. konstatieren, ebenso von zwei- und mehrbasischen Oxysäuren bei Apfelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Einbasische Oxysäuren, Glykolsäure und Milchsäure, verhalten sich ähnlich der Oxalsäure, ebenso Salicylsäure, nicht aber deren Isomeren. Diese Beobachtungen stimmen mit den Resultaten der physikalisch-chemischen Unterss. von MAGNANINI und von OSTWALD sehr gut überein.

II. Einwirkung von WO_3 auf Oxalsäure und Oxalate. Sd. Oxalsäurelsg. l. beträchtliche Mengen WO_3 unter Bildung einer kolloidalen Lsg., auf 1 l 18 g C_2O_3 und 8 g WO_3; eine einheitliche Verb. wurde nicht erhalten. Mit *neutralem K-Oxalat* wurden mikr. weiſse Täfelchen der Zus. $K_2O.WO_3.C_2O_3 + H_2O$ erhalten, die frei von KHC_2O_4 waren, mithin kein Gemenge von $KHWO_4$ und KHC_2O_4 darstellten. Konstitution: $\begin{matrix}COO-WO_2-OK\\COO-K\end{matrix} + H_2O$. Nur starke Säuren zers. diese kondensierte Wolframoxalsäure sofort unter Abscheidung von WO_3, schwächere setzen zunächst Wolframoxalsäure in Freiheit. Die Verb. wurde synthetisch auch aus 1 Mol. K-Dioxalat und der berechneten Menge einer Schm. von $K_2CO_3 + 2WO_3$ erhalten. Auch ein entsprechendes *Na-Salz*, $Na_2O.WO_3.C_2O_3 + 3H_2O$, und ein

NH_4-Salz von ähnlichem Aussehen wurden erhalten. — Auf saure Oxalate wirkt WO_3 derart ein, daſs sie ihnen Basis entzieht und Diwolframat bildet, aber keine Kondensationsprodukte.

III. Einwirkung von MoO_3 auf Oxalsäure und Oxalate. PÉCHARD erhielt aus C_2O_3 u. MoO_3 in schwach salpetersaurer Lsg. die Säure: $C_2H_2O_4.MoO_3 + H_2O$, auch von dieser ein Na-, Ba- und Ag-Salz. PÉCHARD's Säure hat nach dem Vf. die Konstitution: $\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>MoO_2 + 3H_2O$. Setzt man die Krystalle dem direkten Sonnenlicht aus, so werden sie, wie schon PÉCHARD bemerkte, ohne Gewichtsverlust blau, im Dunkeln wieder weiſs, wahrscheinlich infolge intramolekularer Umlagerung von: $C_2O_3MoO_3$ in $2CO_2MoO_3$ u. umgekehrt (? Der Ref.). Neben dem PÉCHARD'schen *NH_4-Salz:* $(NH_4)_2O.MoO_3.C_2O_3 + H_2O$ erhielt Vf. noch ll. Nadeln eines Salzes: $(NH_4)_2O.2MoO_3.C_2O_3$ u. die *K-Salze:* $K_2O.MoO_3.C_2O_3 + H_2O$ und $K_2O.2MoO_3.C_2O_3$; endlich das Doppelsalz: $Na_2O.(NH_4)_2O.2MoO_3.2C_2O_3 + 4H_2O$, groſse, glzd. Prismen. Im Gegensatz zu den Wolframaten waren auch durch Einwirkung von MoO_3 auf saure Oxalate einheitliche Verbb. zu gewinnen, und zwar die Salze: $(NH_4)_2O.2MoO_3.3C_2O_3 + 3H_2O$ und $K_2O.2MoO_3.2C_2O_3 + 3H_2O$.

IV. Einwirkung von V_2O_5 auf neutrale Oxalate. Es wurden erhalten: $3(NH_4)_2O.V_2O_5.4C_2O_3 + 4H_2O$, identisch mit DITTE's Salz $8(NH_4)_2O.3V_2O_5.4C_2H_2O_4 + 12H_2O$, ferner: $3K_2O.V_2O_5.4C_2O_3 + 6H_2O$; $3Na_2O.V_2O_5.4C_2O_3 + 6H_2O$. Die Salze sind Kondensationsprodd. der Konstitution:

$$\begin{matrix}RO\\RO\end{matrix}>V_2O_2\ll(OOC—COOR)_4 + xH_2O,$$

in ihrer Basizität den o-Vanadaten:

$$3R_2O.V_2O_5 = 2R_3VO_4$$

entsprechend. Synthetisch wurden sie demgemäſs auch durch Einw. von 1 Molekül normalem Vanadat, $R_2O.V_2O_5$, auf 4 Mol. Dioxalat erhalten.

Es reagieren also nur solche Säuren, Metallsäuren und organische Säuren, auf einander, deren Avidität so verschieden ist, daſs die eine Säure die Rolle einer Basis übernimmt. Die schwachen Metallsäuren wirken der starken Oxalsäure gegenüber wie eine Basis, verbindet sich aber mit schwachen organischen Säuren überhaupt nicht. Je nach der Avidität von auf einander einwirkenden Säuren sind graduelle Unterschiede deutlich zu erkennen. ANSCHÜTZ erhielt durch Einw. von $SbCl_3$ auf wasserfreie $C_2H_2O_4$ in Chlf.-Lsg. die Verb. $(COO—SbCl_2)_2$. Vf. gewann auf dem analogen Wege aus WCl_6 und $C_2H_2O_4$ weiſse Blättchen, die wahrscheinlich die Zus.: $(COO—WCl_5)_2$ besitzen. MoO_3 reagiert auf neutrale Oxalate gerade so wie WO_3 unter Bildung von Verbb.: $\begin{matrix}COO—MoO_2—OR\\COOR\end{matrix} + xH_2O$; von sauren Oxalaten wird MoO_3, im Gegensatz zur WO_3, zu Verbb. gel. der Zus.: $\begin{matrix}COOK\\COO.MoO_2OH\end{matrix}$, endlich wurden auch Verbb.: $(COO—MoO_2OR)_2$ erhalten. Qualitative Rkk. lehrten folgende Absättigungsstufen kennen:

1. $R_2O.MoO_3.C_2O_3 + xaq.$,
2. $R_2O.2MoO_3.C_2O_3 + xaq.$,
3. $R_2O.2MoO_3.2C_2O_3 + xaq.$,
4. $MoO_3.C_2O_3 + xaq.$

Die Basicität solcher Verbb. ist von beiden Bestandteilen abhängig, wie Rkk. mit Methylorange zeigen.

Die Bildungsweise und Konstitution der vom Vf. besprochenen Verbb. ist als eine weitere Stütze der FRIEDHEIM'schen Auffassung der komplexen Säuren als kon-

densierte Säuren zu erachten. (Z. anorg. Ch. **4**. 352—73. [18/5.] Berlin-N. Friedheim's wiss.-chem. Lab.) Hefelmann.

Edgar F. Smith und **Owen L. Shinn**, *Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframylchlorid.* Wöhler stellte durch Einw. von NH_3 auf WO_3 und Wolframchlorid die drei Verbb.: $3WN_2 + W_2N_2H_4$; $2WO_2.2WN_2 + W_2N_2H_4$; $W_2N_2 + WN_2H_4$ dar. Vff. gingen vom Wolframylchlorid, WO_2Cl_2, aus. Ein Wolframylamid wurde auch hier nicht erhalten. Erhitzte man gerade bis zur Vertreibung des NH_4Cl, so ergab sich eine metallische, pechschwarze M. der empirischen Formel: $W_4N_4O_4H_2$. Die Verbindung verhält sich wie die auf Seite 524 erwähnten Mo-Verbb., reduziert auch wss. $AgNO_3$-Lsg. Bei gewöhnlicher Temperatur wird WO_2Cl_2 durch NH_3 nicht verändert, während MoO_2Cl_2 sofort in eine blauschwarze Masse verwandelt wird. In ihrem übrigen chemischen Verhalten zeigt die W-Verb. grofse Ähnlichkeit mit den entsprechenden Mo-Verbb.: sie enthält reduzierte Amidgruppen und metallisches W und ist kein wahres Amid. (Z. anorg. Ch. **4**. 381—82. [23/5.] Universität von Pennsylvanien.) Hefelmann.

H. Hoeveler, *Legierungen aus Aluminium und Antimon.* Vf. hat nach Roche (**93**. I. 924) Legierungen von Antimon und Aluminium dargestellt, findet aber, dafs dieselben technisch völlig unbrauchbar sind, auch bei Ggw. anderer Metalle, da ein Gehalt selbst von nur wenig Antimon die Legierungen sofort sehr spröde u. brüchig macht. Überhaupt sind die Legierungen gar nicht homogen und verdienen kaum den Namen derselben. (Chem.-Ztg. **17**. 1000.) Muhlert.

Organische Chemie.

P. Rave u. **B. Tollens**, *XXXIV. Über den Pentaerythrit (Tetramethylolmethan).* II. Abhandlung. Bei der Darst. des Pentaerythrits nach Tollens und Wigand (**91**. II. 651) werden als Nebenprod. in A. leichter l. Krystalle erhalten, die zwischen 174—190° schmelzen und vielleicht der Formel $CH(CH_2OH)_3$ entsprechen dürften. Daneben wurden noch Ameisens. und Essigs. nachgewiesen. Das *Tetrabenzoat des Pentaerythrits* wurde erhalten, indem man 5 g desselben mit 20 g Benzoylchlorid u. 120 ccm 10%ig. NaOH-Lsg. schüttelte und das sich klumpig ausscheidende Rohprod. mit neuen Mengen Benzoylchlorid u. Natronlauge verrieb. Durch Umkrystallisieren aus A. wurde das Benzoat in langen Nadeln, F. 99—101°, erhalten. *Tri- und Tetrabromhydrin* entstehen beim Erhitzen von Pentaerythrit mit PBr_3 im Rohr auf 100 bis 150°. Durch Umkrystallisieren des durch W. ausgeschiedenen Rohprod. aus A. wird zuerst das Tetrabromhydrin in farblosen Blättchen, F. 154—156°, erhalten, aus den Laugen das Tribromhydrin, F. 60°. Bei der Oxydation des Pentaerythrits mit Salpeters. werden Glykols. u. aldehydartige, H-ärmere Körper erhalten, unter anderen ein solcher, dessen Hydrazon einer Verb. entsprach von 2 Mol. Phenylhydrazin mit einem Doppelaldehyd, $C_4H_6O_3$, vielleicht der Aldehyd der Diglykols., $CHO.CH_2O.CH_2.COH$. Vff. versuchten weiter, leider ohne Erfolg, durch Reduktion des Tribromhydrins zu einem Alkohol $CH_2OH.C(CH_3)_3$ zu gelangen, welcher mit dem von Tissier kürzlich (**91**. II. 195) dargestellten Amylalkohol identisch sein sollte. Es scheint dabei durch Abspaltung von HBr ein Alkohol der Formel C_5H_9OH zu entstehen, welcher eine doppelte Bindung enthält. Mit demselben negativen Erfolge stellte Hosäus mit dem Pentaerythrittrijodhydrin in dieser Richtung Versuche an. (Liebig's Ann. **276**. 58—69. Göttingen. Agrikultur-chem. Lab.) Muhlert.

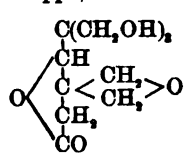
J. Tripier, *Darstellung der normalen Capron- und Heptylsäure.* Vf. giebt eine Vorschrift zur Darst. dieser Säuren aus Ricinusöl, deren wesentlichster Punkt die Anwendung eines verd. Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure statt der Salpetersäure allein ist. Die Ausbeute wird auf diese Weise besser, und die flüchtigen

Produkte bestehen nur aus den normalen Hexyl- u. Heptylsäuren mit einer geringen Menge Heptylnitril. Man nimmt 2 l Salpetersäure und 500 ccm Schwefelsäure und verd. mit 2 l W. Zu diesem Gemisch setzt man 1 l Ricinusöl. Man erhitzt bis zum Aufschäumen und entfernt dann das Feuer, das man erst wieder entzündet, wenn das Aufschäumen vorüber ist. Nach dieser Periode destilliert man über und erhält in den beiden ersten Litern des Destillats zwei Drittel der flüchtigen Säuren, die sich überhaupt bilden können. (C. r. **117**. 282—84. [31/7.*].) SACHSSE.

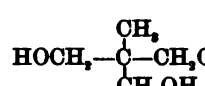
P. Rave und **B. Tollens**, *XXXV. Über ein Lakton aus Formaldehyd und Lävulinsäure (Anhydro-5,5,5,3,3-pentamethylol-4-hydroxyvaleriansäurelakton).* Formaldehyd wirkt auf Lävulins. bei Ggw. von Kalk oder Baryt in ähnlicher Weise, wie auf Acetaldehyd unter Bildung eines Kondensationsprod. ein. 50 g Lävulins., 250 g 40%ig. Formaldehyd, 5 l W., 200 g Barythydrat werden unter häufigem Schütteln 2—3 Wochen stehen lassen, dann unter Kochen der Baryt genau mit Schwefelsäure neutralisiert und die Lsg. zum Sirup eingedampft. Es scheiden sich Krystalle ab, die abgepreßt u. aus W. + Tierkohle umkrystallisiert werden. Rhombische Tafeln von bitterem Geschmack, F. 174—176°, von der Zus. $C_{10}H_{16}O_6$ nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung. Die Substanz ist auf folgende Weise entstanden:

$$C_5H_8O_3 + 5CH_2O + H_2 = C_{10}H_{16}O_6 + 2H_2O.$$

Sie besitzt weder die Eigenschaften einer S., noch eines Aldehyds oder Ketons. Beim Kochen mit Natronlauge wird 1 Mol. NaOH gebunden unter Bildung einer S. $C_{10}H_{18}O_7$. Die Substanz ist also ein Lakton u. wird von Vff. vorläufig Formaldehydlävulinsäurelakton genannt. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat wurde ein aus A. in kleinen Nadeln krystallisierendes Triacetylderivat, F. 161°, erhalten. Was die Konstitution des neuen Laktons und seine Entstehung anlangt, so dürfte dieselbe unter Berücksichtigung der beim Pentaerythrit gemachten Erfahrungen etwa folgenderweise aufzufassen sein. Es reagieren zunächst 3 Mol. CH_2O mit der CH_2-Gruppe der Lävulins. und 2 weitere mit der in β-Stellung befindlichen CH_2-Gruppe, während gleichzeitig die CO-Gruppe zu CHOH reduziert wird. Es entsteht so eine Verb. $C(CH_2OH)_3.CHOH.C(CH_2OH)_2.CH_2.COOH$. Aus dieser würde dann durch Laktonbildung u. Ätherbildung zwischen zwei alkoholischen Hydroxylen eine Verb. nebenstehender Struktur entstehen. Es erklärt sich so, daß nur drei Acetyle in die Verb. eintreten können. (LIEBIG's Ann. **276**. 69—75. Göttingen. Agrikulturchem. Lab.) MUHLERT.

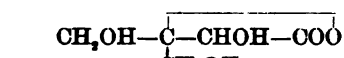


H. Hosäus, *XXXVI. Über das Pentaglycerin (Methyltrimethylolmethan).* Dasselbe wurde folgendermaßen erhalten. 20 g Propionaldehyd, 80 g 40%iger Formaldehyd, 900 g W. und 50 g in 200 g W. gelöschter Kalk wurden auf dem Wasserbade erwärmt, dann filtriert und der Kalk quantitativ mit Oxals. gefällt, die Lsg. zum Sirup verdampft und mit absol. A. aufgenommen. Derselbe hinterläßt bei langsamem Verdunsten einen mit wenig Sirup durchsetzten Krystallbrei. Durch Umkrystallisieren aus A. werden weiße, kammförmig gestellte Nadeln, F. 199°, von der Zus. $C_5H_{12}O_4$, ll. in W., A., Eg., unl. in Ä., erhalten. Das Pentaglycerin bildet ein Triacetylderivat, F. 165°, im Vakuum destillierbar, und ein in schönen Nadeln krystallisierendes Tribenzoat. Beim Oxydieren mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. H_2SO_4 wird Essigs. gebildet, was für das Vorhandensein von CH_3 spricht. Es ergiebt sich danach die Formel:



(LIEBIG's Ann. **276**. 75—79. Göttingen. Agrikulturchem. Lab.) MUHLERT.

H. Hosäus, *XXXVII. Über die Synthese des Formaldehydbrenztraubensäurelaktons (3,3,3-Trimethylol-2-milchsäurelakton).* 27 g Brenztraubensäure wurden mit 90 g 40%ig. Formaldehyd + 1200 g W. und 70 g in 250 g W. gelöschtem Kalk 20 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, aus der filtrierten Lsg. der Kalk durch Oxalsäure gefällt, zum Sirup eingedampft u. mit A. aufgenommen. Es wurden farblose Krystalle erhalten von der Zus. $C_6H_{10}O_5$ und F. 184°. Mit Alkali liefert es in der Wärme Salze der S. $C_6H_{12}O_6$. Gegen Phenylhydrazin ist es unempfindlich, also ein Lakton. Mit Jod u. Natronlauge liefert es kein Jodoform, also ist die CH_3-Gruppe der Brenztraubens. nicht mehr vorhanden. Seine Struktur dürfte der Formel:



entsprechen. (Liebig's Ann. **276**. 79—82. Göttingen. Agrik.-chem. Lab.) Muhlert.

B. Tollens, *Schlußbemerkung.* Es zeigt sich bei den bisher mittels Formaldehyd und Kalk ausgeführten Synthesen mehrwertiger Alkohole, daß in den in Rk. tretenden Aldehyden oder Ketonen die vorhandenen CH_2-Gruppen in CH_2OH umgewandelt werden, während durch gleichzeitige Reduktion die COH- oder CO-Gruppen in CH_2OH oder CHOH übergehen und dabei ein Teil des Formaldehyds zu Ameisens. oxydiert wird. Mit weiteren Verss. in dieser Richtung ist Vf. beschäftigt. (Liebig's Ann. **276**. 82—83. Göttingen. Agrikulturchem. Lab.) Muhlert.

E. Mulder, *Über eine von der Weinsäure abgeleitete Ketonverbindung.* Vf. teilt die Ergebnisse seiner Unters. mit über Dinatriumweinsäureäther u. die daraus durch Umsetzung mit Kupferchlorid gewonnene Kupferverb., welche die Zus. $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ besitzt und durch Zers. mit H_2S in einen nicht krystallisierbaren Körper scheinbar von der Zus. $C_6H_{12}O_5$. Dasselbe giebt mit Phenylhydrazin eine krystallisierte Verb. Weitere Unterss. des Vfs. in dieser Richtung stehen in Aussicht. (Verh. d. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1893. Muhlert.

Th. Salzer, *Über Citronensäure und ihre Alkalisalze.* Zerriebene, chem. reine Citronensäure giebt bei langsamem Erwärmen auf 55° das Krystallwasser, 8,57%, vollständig ab und schmilzt dann über 160° unter Entwicklung von CO_2. Erwärmt man nicht zerriebene Säure, so schmilzt sie schon im Krystallwasser. Beim Auflösen in W. giebt die entwässerte Säure wieder wasserhaltige Krystalle. Durch Erhitzen der konz. wss. Lsg. der Säure auf 130° entsteht nicht wasserfreie Citronensäure, sondern eine solche mit 2,2% W. Vf. erhielt zwei *Mononatriumcitrate*, ein wasserfreies I und ein wasserhaltiges II, denen er die folgenden Formeln zuschreibt:

I	II
$CH_2.CO_2Na$	$CH_2.CO_2H$
$\dot{C}.OH.CO_2H$	$\dot{C}.OH.CO_2Na + H_2O$.
$\dot{C}H_2.CO_2H$	$\dot{C}H_2.CO_2H$

Auch zwei *Dinatriumcitrate* hat Vf. dargestellt, von denen er demjenigen, welches mit $2H_2O$ krystallisiert, die symmetrische, demjenigen mit $1H_2O$ die unsymmetrische Formel zuschreibt. (Arch. der Pharm. **231**. 514—21. 26/5. Worms.) Fromm.

O. Bütschli, *Der feinere Bau der Stärkekörner.* Vf. hat beim Gerinnen verschiedener Lsgg. das Auftreten wabiger Strukturen beobachtet, die nach seiner Auffassung die Grundlage aller Protoplasmastrukturen bilden. Auch Stärkekleister, der im frischen Zustande eine homogene Grundmasse ohne Struktur darstellt, nimmt, wenn er eingetrocknet wird, eine schöne wabige Struktur an, die, wo sich Zugwirkung geltend macht, zur faserigen wird. Diese Erfahrungen führten den Vf. auf das Studium der Struktur der natürlichen Stärkekörner. Werden Körner des käuflichen

Arrowroot in W. allmählich auf 60—70° erwärmt, so erkennt man an den wenig gequollenen Körnern eine Schichtung und deren Struktur. Jede Schicht ist deutlich radiär gestreift, d. h. sie besteht nach der Auffassung des Vfs. aus einer einfachen Schicht von Waben, deren Wände aus fester Stärkesubstanz, deren Inhalt dagegen aus W. oder schwacher Stärkelsg. besteht. Aus diesen Erfahrungen folgert Vf., daſs die natürlichen Stärkekörner gleichfalls einen wabigen Bau besitzen, d. h. daſs sie aus zahlreichen konzentrischen Schichten bestehen, von denen jede einwabig ist. Der sog. Kern der Körner war nach Aufquellung meist nicht deutlich geschichtet, sondern von einem unregelmäſsigen netzigen Wabenwerk gebildet.

Läſst man eine Stärkelsg. eintrocknen, so bildet sich an der Oberfläche eine feste Haut, die Wabenbau zeigt und sehr deutlich einaxig doppelbrechend ist. Wie durch Eintrocknen von Lsgg. konnten auch durch Gefrieren von Lsgg. künstliche Körner erhalten werden, die in jeder Beziehung den durch Eintrocknen gewonnenen in morphologischer Struktur und in optischem Verhalten glichen. Wurde endlich eine Stärkelsg. durch Gerbsäure gefällt, so wurden Membranen erhalten, die in tropfenartige oder körnige Bildungen zerfielen, die ziemlich stark lichtbrechend und homogen erschienen. Behandelte man diese Körner mit W. oder A., so trat sofort Gerinnung ihrer Substanz auf, welche eine wabige Stuktur annahm. Das Wachstum der Körner erfolgt nach dem Vf. durch Apposition. Die Inulinkörner besitzen die gleiche Struktur wie die Stärkekörner. Auch beim Gerinnen von Kieselgallerte treten wabige Strukturen hervor, und dasselbe ist auch der Fall bei den Niederschlagsmembranen. (Verhandlungen des naturh.-med. Ver. zu Heidelberg **5**. 89; Naturw. Rundsch. **8**. 357—58. 15/7.) SACHSSE.

G. Rouvier, *Fixierung von Jod durch Stärke.* MYLIUS hat eine Jodstärke von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_4J$ beschrieben. Vf. selbst hat zwei weitere ähnliche Verbb. von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_8J$ u. $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_2$ angegeben. Er glaubt, diese drei Verbb. folgendermaſsen formulieren zu dürfen:

$$(C_6H_{10}O_5)_{16}J_2 \qquad (C_6H_{10}O_5)_{16}J_8 \qquad (C_6H_{10}O_5)_{16}J_4.$$

(C. r. **117**. 281—82. [31/7.*].) SACHSSE.

Louis Simon, *Die Theorie des unsymmetrischen Kohlenstoffatoms und die letzten Arbeiten Emil Fischer's.* Ein Resumé über die neuesten Forschungen FISCHER's u. seiner Schüler auf dem Gebiet der Zuckergruppe. (Forts. zu **93**. I. 641.) (Mon. scient. [4.] **7**. 589—608.) MUHLERT.

Eugène Gilson, *Die Krystallisation der Cellulose.* Vf. versteht unter Cellulose das oder die Kohlehydrate der Membran, die in verd. Säuren und Alkalien unl. sind, sich in konz. Schwefelsäure l. und sich bei Ggw. konz. Schwefelsäure oder Phosphorsäure mit Jod blau färben. Die grundlegende Beobachtung ist folgende: Läſst man Gewebsschnitte mit Cellulosereaktion einige Zeit in Berührung mit SCHWEIZER'schem Reagens und wäscht sie dann mit W. aus, so sieht man im Inneren der Zellen eine mehr oder weniger grünliche, amorphe M. mit Cellulosereaktion. Diese Cellulose ist mit Cu-Verbb. verunreinigt. Wäscht man aber die Schnitte nicht direkt mit W., sondern vorsichtig mit Ammoniak aus, das die Cu-Verbb. l. und die Cellulose langsamer fällt, und dann erst mit W., so beobachtet man im Inneren der Zellen teils Sphärokrystalle, teils krystallinische Arboreszenzen. Diese Krystalle sind unl. in verd. Säuren und Alkalien, l. in SCHWEIZER'schem Reagens und geben also die Rkk. der Cellulose. Um die Krystallisation gut beobachten zu können, muſs man gewisse Vorsichtsmaſsregeln beobachten. Man muſs möglichst stärkefreie Zellen wählen und die Zellen überhaupt vorher durch geeignete Behandlung ihres Inhaltes berauben. Vf. hat diese Rk. mit gleichem Erfolg an einer sehr groſsen Reihe von Objekten angestellt, die teils den Phanerogamen, teils den Kryptogamen angehörten. Objekte,

die wie die Samenkörner von Coffea arabica, Phytelephas markrocarpa und Strychnos Nux vomica, sog. Reservecellulose enthalten, lassen deutlich die Anwesenheit von zwei verschiedenen Substanzen in der Membran erkennen, von denen die eine sich mit Chlorzinkjod blau färbt und ganz wie die Cellulose parenchymatischer Gewebe krystallisiert, während die andere sich nicht färbt und amorph ist. Baumwolle, Holz und tierische Cellulose (Tunicin) liefs sich ebenfalls ganz oder teilweise in Krystalle verwandeln.

Als Endresultat dieses Teiles seiner Unterss. stellt Vf. folgendes hin. Alle Membranen, die sich mit Chlorzinkjod blau färben, geben Krystallisationen, wenn man sie mit SCHWEIZER'schem Reagens, Ammoniak und W. behandelt. Nur der sich färbende Teil krystallisiert. Die Krystallisationen haben immer denselben Charakter und besitzen alle Eigenschaften der Cellulose, folglich erscheint diese als chemisches Individuum. Alle Membranen enthalten Cellulose, man findet aber neben derselben immer noch andere Substanzen in beträchtlicher Menge, die sich mit Chlorzinkjod nicht färben. Die Reservecellulose erscheint als Gemisch von Cellulose und anderen Kohlehydraten. Die Cellulose krystallisiert immer im Inneren der Zellen, woraus hervorgeht, dafs sie immer in dem inneren Teil der Membran abgelagert ist, u. dafs sie im gelösten Zustande im SCHWEIZER'schen Reagens wenig oder gar nicht durch die Membran diffundiert. Hieraus erklärt sich, warum es unmöglich ist, ein Gewebe durch Behandlung mit Kupferoxydammoniak vollständig von Cellulose zu befreien, und es erklärt sich auch, wie FREMY zur Annahme seiner Metacellulose gelangte. Diese ist nur nach Einw. von Säuren in der SCHWEIZER'schen Fl. l. Da nun Säuren die anderen Elemente der Membran auflösen oder angreifen, so begreift man, dafs die nun nicht mehr im Inneren der Zelle festgehaltene Cellulose ganz in das Lösungsmittel übergehen kann. Nach der chemischen Zus. mufs man drei Tle. in der Membran unterscheiden: Eine innere Cellulosemembran, eine intermediäre Lamelle, die verschiedene Substanzen und gewöhnlich Cellulose enthält, und eine Mittellamelle von unbekannter chemischer Zus., die aber keine Cellulose enthält.

Um die Cellulose in vitro krystallisiert zu erhalten, überläfst man eine Lsg. der rein dargestellten Cellulose in Kupferoxydammoniak in einem unvollkommen geschlossenen Gefäfs sich selbst, wobei das Ammoniak nach und nach entweicht, und Cellulose und Kupferoxyd ausfallen. Nach einigen Tagen behandelt man dieses Gemisch zur Lsg. des CuO mit HCl und wäscht mit W. aus. Die Cellulose besteht aus Sphärokrystallen. Durch Säuren entsteht aus dieser Cellulose nur Dextrose. Die Mannosocellulose von E. SCHULZE ist ein Gemisch von Cellulose und einem anderen Kohlehydrat, das Vf. *Paramanan* nennt und ebenfalls in Form von Sphärokrystallen oder kleinen Kügelchen dargestellt hat. Die Membran aller vegetabilischer Zellen mit Ausnahme wahrscheinlich der Pilze enthält Cellulose. Dieselbe findet sich überall im freien Zustande, aufser vielleicht in den verholzten Membranen, wo sie in Verb. mit einem anderen Kohlehydrat oder einem verwandten Körper zu bestehen scheint. (Broschüre, Louvain 1893. Sep. v. Vf.) SACHSSE.

H. C. Prinsen Geerligs, *Über die Entstehung von Pektin durch Einwirkung von Kalk auf die Zellwand des Zuckerrohres.* Das in den Zuckersäften der Fabriken stets vorkommende Pektin verdankt, wie besondere Verss. des Vfs. zeigen, seine Entstehung der Einw. von Kalk auf mitgeführte Rohrteilchen. Man kann seine Bildung vermeiden dadurch, dafs man den Saft gut filtriert, oder man kann es durch Niederschlagen mit Chlorbarium in alkal. Lsg. entfernen.

Unters. des Zuckerrohrwachses. Das gesammelte Rohwachs wurde durch Löeen in A., Filtrieren der h. Lsg. und Eindampfen gereinigt. Bei langsamem Verdunsten erhält man weifse, krystallinische Platten, F. 82° und K. 146°. Dasselbe besteht nicht, wie die übrigen Wachsarten, aus Fettsäureestern, sondern im wesent-

lichen wahrscheinlich aus einem gesättigten A. der Formel $C_{24}H_{26}O$. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird keine Fetts. gebildet, sondern scheinbar unter Wasserabspaltung ein KW-stoff., F. 92°, K. 225°. Zu ähnlichen Resultaten gelangten jüngst Dumas u. Leroy bei Unters. von amerikanischem Zuckerrohrwachs.

Das Reinigen von Sirupen. Wenn man den aus der Zentrifuge kommenden Sirup mit direktem Dampf erwärmt, so entsteht ein zäher, leicht zu entfernender Schaum, der sonst bei direktem Eindampfen der Sirupe dem aus krystallisierten Zucker anhaftet. Derselbe zeigt im wesentlichen dieselbe Zus. wie der Sirup, enthält aber etwas mehr Aschebestandteile u. Fett. Künstlich konnte der Schaum in gereinigtem Sirup durch Zusatz dieser Verunreinigungen und Erwärmen allein nicht erzeugt werden, wohl aber, wenn durch Hinzufügung von Dicarbonat gleichzeitig eine CO_2-Entw. hervorgerufen wurde. Vf. nimmt an, dafs auch bei der Bildung des Schaumes die Entw. von CO_2, entstammend vielleicht der Zers. von Glucins., eine Rolle spielt. Obwohl die Entfernung des Schaumes auf die Reinheit der Sirupe keinen grofsen Einfluſs ausübt, dürfte diese Reinigung doch wegen der unangenehmen Beschaffenheit desselben zu empfehlen sein. (Archief voor de Java-Suikerindustrie 1893. Kagok.)

Muhlert.

Brousse und **Gay**, *Quecksilbergallate.* Die guten Resultate, die bei der Behandlung der Syphilis mit Quecksilbertannat erhalten worden sind, brachten die Vff. auf den Gedanken einen nahe verwandten Körper, die Quecksilbergallate, zu prüfen. Zu diesem Zweck stellten sie durch Fällung von Mercuronitrat mit Gallussäure ein *Mercurogallat* und durch Fällung von Mercuriacetat mit derselben Säure ein *Mercurigallat* dar. Die auf diese Weise erhaltenen grünlichgelben, bez. roten Pulver sind indes beim Auswaschen und Trocknen nicht beständig, und so empfiehlt es sich, zur Darst. eines Präparates von bestimmter Zus. einfach Gallussäure mit Quecksilberoxyd feucht zusammenzureiben und die flüssige Paste an der Luft trocknen zu lassen. Die schwärzliche Farbe des Pulvers nach dem Zerreiben zeigt, dafs das Pulver wesentlich aus Mercurogallat besteht. Das Präparat hat sich als Mittel gegen die Syphilis sehr bewährt. (C. r. **117**. 284—85. [31/7.*].)

Sachsse.

A. Étard, *Benzoylnikotin.* Die beiden N-Atome des Nikotins sieht man als tertiär an, wobei man sich hauptsächlich darauf stützt, dafs Säurechloride nicht HCl mit Nikotin entwickeln und keine Derivate wie z. B. das Benzoylnikotin geben. Vf. zeigt indes, dafs ein solches Derivat dargestellt werden kann. Mischt man trocknes Nikotin mit frisch destilliertem Benzoylchlorid, und erwärmt man bis auf den K. des Chlorids, so entwickelt sich reichlich HCl, und man erhält *Benzoylnikotin* als farblose, etwas klebrige M., die nicht krystallisiert. Das Chloroplatinat, $[C_{10}H_{13}N(C_7H_6O)HCl]_2PtCl_4$, bildet einen gelben, krystallinischen Nd. Diese Thatsache, namentlich die Entwicklung von HCl zeigt, dafs die Säurechloride auf Nikotin einwirken, und dafs ein Atom H an den N gebunden ist. Da das Nikotin somit sekundär-tertiär ist, so können auch die von Pinner als Kotinin, $C_{10}H_{12}N_2O$, u. als Tikonin, $C_{10}H_{10}N_2O_2$, beschriebenen Basen keine $=NCH_3$-Gruppe enthalten. (C. r. **117**. 278—81. [31/7.*].)

Sachsse.

E. Salkowski, *Zur Chemie des Albumens des Hühnereies.* Eine Lsg. von Hühnereiweifs in W. wird sorgfältig mit verd. Essigsäure neutralisiert und durch Erhitzen gefällt. Im Filtrate befindet sich noch eine bisher übersehene eigenartige Albumose, welche man nach einigem Einengen der Lsg. und Fällen derselben mit dem mehrfachen Vol. absol. A. als zartes, weifses Pulver erhält. Dieses Pulver ist ll. in W., giebt die Biuretreaktion, seine wss. Lsg. ist nicht fällbar durch Essigsäure u. Kochsalz, wohl aber durch Ammonsulfat, Tannin, HCl + Phosphorwolframsäure. Dampft man diese wss. Lsg. oder das Filtrat von der Eiweifsfällung auf dem Wasserbade ein, so geht die eben beschriebene Albumose in eine völlig unl. Anhydridform

über. Diese quillt mit W. auf, ist selbst in siedendem W. unl., l. sich auch nicht in verd. Säuren, in konz. HCl und in Eisessig. In HNO_3 vom D. 1,2 l. sich dieses Anhydrid mit gelber Farbe, welche beim Alkalisieren in Orange übergeht. In Ammoniak quillt die Substanz unter teilweiser Lsg. weiter, in NaOH ist sie ll. und kann durch Essigsäure nicht mehr gefällt werden. Die Substanz enthält N u. 1,72% S.

Der gärungsfähige Zucker, den das Albumen enthält, ist Traubenzucker, was Vf. durch die Darst. des Osazons durch den Nachweis der Rechtsdrehung und die Vergärung wahrscheinlich macht. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **31**. 513—15. 5/8. Chem. Lab. Pathol. Institut. Berlin.) FROMM.

Heinrich Hänsel, *Mitteilungen über terpenfreie ätherische Öle.* Vf. hebt den Wert der terpenfreien äther. Öle hervor. Der Terpengehalt vermag nicht nur den Gebrauch der letzteren zu hindern, sondern verdeckt auch den Geruch derselben. Erst seit Entfernung der Terpene weifs man, dafs Öle, wie Citronen- u. Pommeranzenöl, sauerstoffhaltige Verbb. sind. Da die Terpene in A. oder verd. A. unl. sind, ferner schnell verharzen, so beruht hierauf ihre Schädlichkeit bei der Darst. von Likören etc. Die terpenfreien äther. Öle besitzen einen höheren K. und höhere D., als die ursprünglichen Ausgangsprodukte; so z. B. ist D^{15}. des terpenfreien Kümmelöles 0,9638, das Carven (Terpen desselben) nur 0,849; Citronenöl zeigt durchschnittlich 0,860, das Citren 0,850, während das citrenfreie Citronenöl D. 0,900 besitzt. Beim Pommeranzenöl hat man für das gewöhnliche Präparat 0,855, 0,903 für das terpenfreie Öl und 0,850 für das Aurantien. Die Terpene besitzen den spezifischen Geruch des betreffenden Öles gar nicht oder nur in sehr geringem Mafse.

Die Vorzüge der terpenfreien, konz., äther. Öle sind folgende: Sie sind frei von KW-stoffen und bieten durch ihre unerreicht hohe D. die Gewähr der höchsten Konzentration; sie verleihen infolge ihres hohen Sauerstoffgehaltes das kräftigste und feinste Aroma; sie sind ll. im Sprit, und ihre Lsgg. lassen sich zur Aromatisierung von Wässern benutzen. Ihre Haltbarkeit ist gröfser, als die der gewöhnlichen äther. Öle. Schliefslich wird in einer Tabelle die „Intensität" der terpenfreien gegenüber den gewöhnlichen äther. Ölen aufgeführt. (Sep.-Abdr. v. Vf. Pirna a. E.) PROSKAUER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Lindner, *Das Wachstum der Hefe auf festen Nährböden.* Die Hefekolonien auf Gelatinenährböden zeigen je nach ihrer Art so charakteristische Eigenschaften, dafs man daran eine grofse Menge instruktiver Beobachtungen machen kann. Ein weiterer Vorteil vor der Kultivierung in flüssigen Nährmedien ist die Möglichkeit, die Kolonien auf der Nährgelatine durch die Photographie zu fixieren. Dadurch ist man zu konstatieren im stande, ob bei Weiterzüchtung die späteren Generationen dieselben Wachstumseigentümlichkeiten behalten haben, welche die Mutterhefe besafs. Bei der Verwendung des festen Nährbodens zum Vergleich der einzelnen Heferassen ist es sehr wesentlich, dafs die Anlage der jungen Kultur nach einer und derselben Vorschrift ausgeführt wird. Vf. pflegt hierbei die Aussaat in Form eines kleinen Tropfens so auf die Gelatine zu tupfen, dafs deren Oberfläche nicht verletzt wird. Die Gelatine darf nicht zu alt und eingetrocknet, ferner nicht zu weich sein. Die Aussaat geschieht in kleinen Glaskölbchen. Während der Entwicklung der Kulturen, die Vf. als „Riesenkolonien" bezeichnet, darf weder der Sonnenschein, noch die strahlende Wärme einseitig einwirken, weil sonst an den Gefäfswandungen Wasserdampf sich kondensiert, und das Kondenswasser auf die Kultur herabgleitet.

Vf. hat eine Anzahl solcher auf Nährgelatine gewachsener Hefekolonien photographiert und die Bilder der vorliegenden Arbeit beigefügt. Die Kultureigentüm-

lichkeiten werden an der Hand dieser Photogramme geschildert. (Wchschr. Brauerei **10**. 692—94. 7/7. Berlin. Vereinslab. Vers.- u. Lehranst. für Brauerei.) PROSKAUER.

E. Gérard, *Über die Anwesenheit eines wie Emulsin wirkenden Fermentes im Penicillium glaucum.* Reife Kulturen von Penicillium glaucum wurden mit Sand verrieben und mit W. extrahiert, die Lsg. im Vakuum eingeengt und mit A. gefällt. Nach 24stünd. Absitzenlassen wurde der Nd. gesammelt, mit wenig W. aufgenommen, von den unl. gebliebenen Albuminoiden abfiltriert und die Lsg. von neuem mit A. gefällt. Der so erhaltene Nd. wird mit Ä. gewaschen und im Vakuum getrocknet; er stellt ein weifslich graues Pulver vor, das ein Gemenge verschiedener Diastasen mit N-haltigen, noch nicht näher untersuchten Stoffen bildet. Man weifs bereits, dafs die Extrakte von Schimmelpilzen Invertin und Amylase enthalten. Vf. weist nun nach, dafs darin auch Glucoside spaltende Fermente vorhanden sind. So z. B. wurde Amygdalin in Dextrose, Bittermandelöl und Blausäure, Salicin in Saligenin und Dextrose zerlegt. Das Ferment verhält sich also wie das Emulsin. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 11—12. Toulouse.) PROSKAUER.

R. J. Petri und **Albert Maafsen**, *Weitere Beiträge zur Schwefelwasserstoffbildung aërober Bakterien und kurze Angaben über Merkaptanbildung derselben.* Die Beobachtungen, welche die Vff. bei ihren früheren Verss. (**92**. II. 534) angestellt hatten, stimmen in manchen Punkten mit den von RUBNER und seinen Mitarbeitern gemachten nicht überein (**92**. 482. 483). Proteus, Rotlauf, Tetragenus, Kartoffelbacillus, Diphtherie, Henbacillus und Cholera sind gute Schwefelwasserstoffbildner, während Wurzelbacillus, Milzbrand und blaue Milch diese Fähigkeit weniger besitzen. Dies genügt aber nicht für die grundsätzliche Trennung zwischen diesen Arten, da dieses Verhältnis sich umkehrt, wenn andere Nährböden — die Nährflüssigkeiten bestanden in Lsgg. von WITTE'schem Pepton verschiedener Konzentration — angewendet wurden. Die Bildung, bezw. das Freiwerden von H_2S in Kulturen ist nicht allein abhängig von den Bakterien und deren Wachstum, sondern vor allem von der Natur der als H_2S-Quelle dienenden S-haltigen Körper, sowie vom Nährmittel überhaupt. Im Ei gezüchtet, entwickelten der Proteus, Wurzelbacillus und Cholera H_2S; Eiweifs und Eigelb begünstigen hierbei die H_2S-Bildung in verschiedener Weise. Auf flüssigem Blutserum bildeten nur der Wurzelbacillus u. die Taubendiphtherie H_2S. Auf festem Serum trat in den 16 Bakterienkulturen, die zum Vers. angewandt waren, nur dann eine Rk. ein, wenn eine starke Verflüssigung des Nährbodens stattfand. Beim Pyocyaneus entwickelte sich H_2S aus letztgenanntem Nährboden erst nach Zusatz von Säure. Viele Bakterienkulturen entwickelten auch Merkaptan, u. ganz besonders trat letzteres in Lsgg. von 10% Pepton auf.

Es giebt Bakterien, die trotz eines Zusatzes von Salpeter noch eine ziemlich gute H_2S-Bildung erkennen lassen, jedoch ist diese bei allen Bakterien dadurch herabgedrückt, selbst bei Ggw. freien Schwefels. Der Salpeter wird dabei mehr oder weniger stark zu Nitrit oder Ammoniak reduziert. Es kann vorkommen, dafs die H_2S-Bildung völlig unterdrückt wird, während die Nitritbildung stark in den Vordergrund getreten oder die Reduktion bis zur völligen Umwandlung in NH_3 fortgeschritten ist. Es bestehen zwischen der Bildung des letzteren und von H_2S gewisse Analogien. Das Vorkommen beider in den Bakterienkulturen ist ein auffallend verbreitetes. Beide wirken in grofsen Mengen entwicklungshemmend, in kleinen Mengen werden sie von den Mikroben als Nährstoffe verarbeitet. Alle N- und S-haltigen Nährstoffe für Bakterien stimmen darin überein, dafs ein Teil ihres N und S leicht reaktionsfähig ist, ohne dafs ein vollkommener Zerfall dieser Verbindungen einzutreten braucht.

Einige Bakterien zersetzen das Pepton, bezw. Eiweifs der Nährsubstrate bei der H_2S-Bildung sehr energisch und vollständig (Proteus), andere (Rotlauf) thun dies trotz

reichlicher Entwicklung von H_2S nicht. Die aus ihren alten Kulturen wieder abgeschiedenen Pepton- und Eiweifskörper verhalten sich aber gegen H_2 in statu nasc. anders, sie liefern damit bedeutend weniger H_2S als vorher, während ihre übrigen Eigenschaften anscheinend erhalten geblieben sind. Eine Einbufse verschiedener Enzymbildner an Enzymerzeugung, die von dem Nährsubstrat abhängig ist, bedingt auch ein Sinken der H_2S-Entwicklung, und zwar stets dann, wenn die Bakterien vermöge ihrer starken Enzymbildung zu einer kräftigen Peptonisierung der Eiweifskörper und daher zu einer starken H_2S-Bildung befähigt waren. Vff. bleiben bei ihrer Annahme, dafs der H_2S ganz oder zum gröfsten Teil seine Entstehung dem H_2 in statu nasc. verdankt; die gegen diese Annahme kundgegebenen Äufserungen glauben sie durch ihre Versa. als widerlegt ansehen zu können. (Arbb. Kais. Ges.-A. **8**. 490—506.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

R. Kobert, *Über Giftstoffe der Flechten.* Die Flechten sollen mit einigen Ausnahmen (Cetraria juniperina) ungiftig sein. Vf. konnte in der *Wandflechte* (Parmelia parietina Ach.) im Gegensatz zu ROCHLEDER und HELDT, und zwar in den aus Livland stammenden Exemplaren nicht Chrysophansäure, aber wohl eine andere dieser nahestehende Säure isolieren. Nähere Mitteilungen darüber folgen. Ferner soll nach STEIN die Wandflechte *Chrysopikrin*, die *Vulpinsäure* BOLLEY's, enthalten, welche sich besonders im sog. *Wolfsmoos*, Evernia vulpina Ach. s. Lichen vulpin. L., vorfindet und giftig wirken soll. Vf. hat die Vulpinsäure aus dem Wolfsmoos dargestellt; sie erwies sich für Kalt- und Warmblüter als ein heftiges Gift. Wie die natürliche Säure wirkte auch ein von VOLHARD synthetisch dargestelltes Präparat. Sie besitzt in ihrer Wirkungsart Ähnlichkeit mit der Oxalsäure. Die Vulpinsäure ist der Methylester der Pulvinsäure; letztere ist ein inneres Anhydrid der Diphenylketipinsäure (Oxalyldiessigsäure = Ketipinsäure). Die neutralen Salze der *Pulvinsäure* wirken schwächer als die der Vulpinsäure, qualitativ aber ähnlich. — Die von ZOPF aus der *Cetraria pinastri* dargestellte *Pinastrinsäure* war ebenfalls giftig.

Schliefslich teilt Vf. die Ergebnisse seiner Versa. über die wirksamen Bestandteile im Wurmfarnextrakt mit (**93**. I. 269). (Sitz.-Ber. Naturforscherges. zu Dorpat 1892; Pharm. Ztg. **38**. 424. 8/7.) PROSKAUER.

C. van Wisselingh, *Über Cutikularisation und Cutin.* Man hält meistens Cutikularisation im wesentlichen für identisch mit Verkorkung. Vf. hat darüber jetzt nach ähnlichen Methoden wie bei seiner Unters. über Korklamelle und Suberin (**92**. II. 516) Studien gemacht. Seine Resultate sind folgende. 1. Das Cutin besteht aus mehreren chemischen Körpern, nämlich aus nicht schmelzenden und solchen, die unter 100° schmelzen. Letztere können nachgewiesen werden durch Erhitzen des cutikularisierten Gewebes in W. oder Glycerin, nachdem man vorher mit Kalilsg. maceriert hat. 2. Die Verseifungsprodukte des Cutins ähneln denen des Suberins u. enthalten SS. vom F. zwischen 70—80°. 3 Sie unterscheiden sich aber davon durch das Verhalten gegen Jodreagenzien u. 4. durch das Fehlen von Phellons. 5. Die eigentliche Cuticula ist gegen Kali bei gewöhnlicher und höherer Temperatur beständiger als das Cutin. 6. Ebenso gegen Hitze. Das Cutin wird durch Erwärmen in Glycerin auf 300° zersetzt, die Cuticula verträgt noch höhere Temperaturen ohne Zers. Es ergiebt sich daraus, dafs vom chemischen Standpunkte Cutikularisation u. Verkorkung wohl verwandt, aber nicht identisch sind. (Ned. Kruidk. Archief VI; Sep. v. Vf.) MUHLERT.

F. Mierau, *Nachweis fermentativer Prozesse bei reifen Bananen.* Reife Bananen

enthalten in nicht unbeträchtlicher Menge ein invertierendes Ferment. Will m daher den Gehalt derselben an verschiedenen Zuckerarten bestimmen, so muſs m bei der Extraktion die Fermente durch Aufkochen zerstören, da sonst teilweise e gänzliche Inversion des Rohrzuckers stattfindet. Dieser bildet den Hauptbestan der reifen Bananen, und sein Verhältnis zum Invertzucker ist ungefähr wie 25. (Chem.-Ztg. **17**. 1002—21.) MÜHLERT.

C. Wehmer, *Zur Charakteristik des citronensauren Kalkes u. einige Bemerku über die Stellung der Citronensäure im Stoffwechsel.* Gewisse Hyphomyceten vermögen aus Zuckerlsgg. Citronensäure zu bilden. Einige dieser Arten sind stande, in wenigen Tagen aus 40 g Zucker z. B. 20 g Citronensäure zu bilden (S. Die Gewinnung derartiger Gärungscitronensäure wird technisch ausgenutzt. We diese Hyphomyceten auf Kalkstein, für den sie eine Vorliebe zu haben schei kultiviert, so scheidet sich direkt *Kalkcitrat* aus. Die Krystallform und Löslichk verhältnisse des citronensauren Kalkes veranlassen den Vf. zu der Vermutung, die als Oxalat beschriebenen Sphaerokrystalle aus den Zellen gew Phanerogamen möglicherweise Citrat sein könnten. Im weiteren wird noch das V hältnis der Citronensäurebildung zur Atmung diskutiert. (Ber. Dtsch. botan. Ge 333—43. 30/6. [18/5.] Hannover. Lab. d. Techn. Hochsch.) FROEM

M. Rubner, *Über das Vorkommen der Merkaptane.* Vf. hat in Gemeins mit NIEMANN und STAGNITTA verschiedenartige Stoffe pflanzlicher und tieri Herkunft auf Merkaptanbildung unters. Merkaptane wurden nicht allein durch Schmelzen mit Kali in allen möglichen Körpern nachgewiesen, sondern die können auch unter den mannigfaltigsten Bedingungen, die mit bakteriologi Zerss. gar nichts zu schaffen haben, aufgefunden werden. Als qualitatives Re werden die Isatinschwefelsäure und die Bleiacetatlsg. angewandt; die quantit Bestimmung mittels Bleiacetat ist mit Verlusten verknüpft, da Bleimerkapta Bleizuckerlsg. etwas l. ist. Diesen Fehler hat Vf. durch eine Bestimmung des Lös vermögens der Bleilsgg. für Merkaptid und Festsetzung eines Korrektionsfak eliminiert. Untersucht wurden Organteile, Eiweifs, Eigelb, Pepton, Leim, die weniger, bald mehr Merkaptan lieferten. Keratinhaltige Stoffe geben kein Merka Wie die erstgenannten verhalten sich auch pflanzliche Nahrungsmittel, ebenso Fleischextraktivstoffe. Viele pflanzliche Nahrungsmittel geben bereits beim Ko nicht nur H_2S, sondern auch Merkaptan. So wurden wägbare Mengen von Merk beim Kochen von Teltowerrübchen, Rosenkohl, Blumenkohl, Wirsing, Blaukr Spuren davon vom Spargel, gar kein Merkaptan von gelben Rüben, Kohlrüben, Sell Zwiebeln, Petersilie, Rannen entwickelt. Harn nach dem Genufs der zuerst aufgefüh pflanzlichen Nahrungsmittel erwies sich als merkaptanhaltig. Die Merkaptane ferner die Begleiter der natürlichen Fäulnis, sie entstehen bei der Gärung. Inwie die Frage der Merkaptanbildung die Hygiene angeht, mufs zuerst durch eine reic Feststellung der pharmakologischen Eigenschaften dieser Verbb. eingeleitet wer (Hyg. Rundsch. **3**. 525—30. Berlin.) PROSKAUER.

A. Bruttini, *Die Wirkung der Elektrizität auf die Keimung und die Entwi lung der Pflanze.* Aus eigenen Verss. und denen anderer zieht Vf. das Resul dafs der Elektrizität jede beschleunigende Wirkung auf das Keimen u. auf die E wicklung der Pflanzen abzusprechen ist. (Staz. sperim. agric. ital. **23**. 649—53; Bi Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 523—25. August.) SACHSSE.

Adolf Gottstein, *Die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch die Zel* Vf. behandelt die Frage, welchem Bestandteile der Zellen die H_2O_2 spaltende Wirku zukommt, wobei sich ergiebt: 1. Die Fähigkeit der Zelle, H_2O_2 zu spalte ist nicht an das Leben derselben gebunden. Man könnte diese Thatsa

als eine Bestätigung der Ansicht SCHÖNBEIN's ansehen, daſs nicht die Zellen, sondern die in denselben vorhandenen Enzyme die Spaltung erzeugen, denn es ist eine erwiesene Thatsache, daſs die Enzyme durch Antiseptika nicht vernichtet werden. Es bleibt aber noch eine andere Deutung möglich, daſs die Spaltung auf der Wirkung eines in jeder Zelle vorhandenen Körpers von groſser Resistenz gegen chemische Eingriffe beruht.

2. Die Fähigkeit der Zelle, H_2O_2 zu spalten, ist auf das in derselben enthaltene Nucleïn zurückzuführen. Wenn man Hefezellen der Verdauung durch salzsaures Pepsin unterzieht, dann filtriert und den Rückstand mit W., A. und Ä. auswäscht u. bei Zimmertemperatur trocknet, dann besitzt die als reines Hefenucleïn zu bezeichnende Substanz die Eigenschaft, H_2O_2 mit derselben Intensität zu spalten, wie frische Hefe. Genau wie bei Hefe wirken auch Verdauungsrückstände anderer Substanzen (Eiter, Leberzellen etc.). Vf. glaubt, daſs es sich hierbei weniger um eine Kontakterscheinung, bei welcher nur H_2O_2 verändert wird, als um einen chemischen Prozeſs handelt, bei dem beide Substanzen O abgeben und eine Änderung erfahren.

3. Auch die Mikroorganismen bewirken energische Spaltung des H_2O_2. Diese Rk. der Bakterien auf H_2O_2 würde für sich allein nicht viel für die chemische Konstitution der in ihnen vorhandenen Substanzen beweisen, da auſser dem Nucleïn noch andere Körper die gleiche Eigenschaft haben. Im Zusammenhange mit der von LILIENFELD und MONTI entdeckten Thatsache, daſs auch Bakterien, die mikroskopische Phosphorreaktion geben, ist die Rk. auf H_2O_2 eine neue Stütze für die Annahme, daſs auch der Bakterienkörper groſsenteils aus einer Substanz zusammengesetzt ist, welche chemisch den Nucleoalbuminaten der tierischen u. pflanzlichen Zelle nahesteht.

4. Die Spaltung des H_2O_2 ist als makroskopische Reaktion auf Bakterien benutzbar, wobei namentlich Trinkwasser in Betracht kommt. Die Menge des entwickelten O, sowie die Intensität der Abspaltung ist direkt proportional der Menge der in der Mischung enthaltenen Bakterien. Die Empfindlichkeit der Probe ist eine verhältnismäſsig geringe. Die untere Grenze, bei der nach Ablauf einer Viertelstunde eine, wenn auch spärliche, doch für das bloſse Auge deutliche Bläschenentwicklung erkennbar war, erhielt Vf. bei mehr als 1000 Keimen im Kubikzentimeter. Die Rk. giebt ein einfaches Mittel an die Hand, um bei Trinkwasseranlagen täglich zu kontrollieren, ob die Filter gut funktionieren, als Vorprobe und zum teilweisen Ersatz für die umständliche Plattenkulturmethode. (VIRCHOW's Arch. **133**. 295—307. 3/8.) SACHSSE.

G. Hüfner, *Über die Dissociation des Oxyhämoglobins in wässeriger Lösung. (Mit einer Textfigur.)* Der Quotient von Extinktionskoeffizient und Konzentration ist bei Lagg. von Kohlenoxydhämoglobin und Oxyhämoglobin konstant. — Oxyhämoglobin zerfällt in wss. Lsg. teilweise in freies Hämoglobin und in freien Sauerstoff, und zwar steht die Menge des aus der Sauerstoffverb. frei werdenden Hämoglobins im umgekehrten Verhältnis zur Quadratwurzel aus der Konzentration. Hat der gelöste Sauerstoff Gelegenheit zu entweichen, so wird die Dissociation vollständig; diese Gelegenheit kann sowohl durch Behandeln mit einer sauerstofffreien Luftart wie auch mit einer sauerstofffreien Fl. geboten werden. Für die chemischen Prozesse im Organismus sind diese Vorgänge offenbar von gröſster Wichtigkeit.

Bringt man zwischen eine Lsg. von Oxyhämoglobin u. sauerstofffreiem W. eine Pergamentmembran als trennende Wand, so vermag der Sauerstoff dieselbe zu passieren, nicht aber Hämoglobin oder Oxyhämoglobin, die ja kolloidale Substanzen sind. Es war zu erwarten, daſs unter diesen Umständen die Dissociation des Oxyhämoglobins befördert werden muſste, doch miſslang der Versuch, weil die Diffusion

des Sauerstoffs offenbar sehr langsam erfolgt und inzwischen anderweitige chemische Prozesse zwischen Hämoglobin und Sauerstoff sich abspielen. (Z. physik. Chem. **11**. 794—804. 23/6.) NERNST.

Huppert, *Die spezifische Drehung des Glykogens.* Wenn eine optisch-aktive Substanz ein optisch-aktives Inversionsprod. liefert, und die spezifische Drehung des Prod., sowie diejenige Menge des Prod. bekannt ist, welche die Substanz bei der Inversion liefert, so läfst sich die spezifische Drehung der dem Vers. unterworfenen Substanz ohne Wägung derselben ermitteln. Dieses Verf. läfst sich sehr wohl auf die Bestimmung der spezifischen Drehung des Glykogens anwenden. Die spezifische Drehung des Inversionsprod. aus dem Glykogen, des Traubenzuckers, ist mit Sicherheit bekannt und für 1 g in 100 ccm = 52,5° anzunehmen. Ist nun α der beobachtete Drehungswinkel der Glykogenlsg., α' der beobachtete Drehungswinkel des entstandenen Traubenzuckers bei derselben Rohrlänge und ohne Änderung der Konzentration, so ist für das Glykogen:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha.12}{\alpha'.11} 52{,}5.$$

Nach diesem Verf. hat sich als spezifische Drehung des Glykogens in 5 Verss.:

195,61 196,25 196,68 197,17 197,45°

ergeben. Im Mittel $[\alpha]_D$ = 196,63°. Da das Erythrodextrin dem Glykogen so nahe steht, so hat Vf. auch dessen spezifische Drehung nach derselben Methode ermittelt und dabei $[\alpha]_D$ = 196,50 gefunden. Dieser Wert liegt dem für das Glykogen ermittelten so nahe, dafs beide als identisch angesehen werden können. Es läfst sich also auch polarimetrisch das Erythrodextrin nicht vom Glykogen unterscheiden. Da ferner auch die Färbung durch Jod u. die Spektren beider Lsgg. identisch sind, so bleibt für die Unterscheidung des Glykogens vom Erythrodextrin nach wie vor nur die Opaleszenz der Glykogenlsg. und die physikalische Beschaffenheit der festen Substanz übrig. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 137—43. 21/7. Prag.) SACHSSE.

Huppert, *Das Vorkommen von Glykogen in Blut u. Eiter.* Im Blute kommen unter Umständen, aber keineswegs immer, im Eiter dagegen stets Leukocyten vor, welche eine sich mit Jod wie Glykogen färbende Substanz enthalten. Da nicht alle Gewebsteile, die sich mit Jod weinrot färben, Glykogen enthalten, so müssen noch andere Wege eingeschlagen werden, um über den fraglichen Körper Aufschluſs zu erhalten. Bereits SALOMON hat aus Blut Glykogen dargestellt, indes sind gegen die SALOMON'schen Versuche so gewichtige Zweifel geltend gemacht, dafs eine Wiederholung der Unters. geboten erschien. Vf. hat zur Darstellung des Glykogens aus Blut ein Verf. ausgearbeitet, wobei die geringste Menge Blut, in welcher noch Glykogen nachgewiesen werden konnte, 200 g Hundeblut waren. Von Rindsblut gaben 500 g ein zweifelhaftes Resultat, 1 kg dagegen ein völlig überzeugendes. Nicht so umständlich, wie die Darst. aus dem Blute, gestaltete sich die Darst. aus Eiter. Das reine Glykogen aus Blut und Eiter stellt ein weifses, mehlartiges Pulver dar, das mit W. eine opaleszierende Lsg. giebt, die mit A. gefällt und durch Jod braun gefärbt wird. Die Lsg. reduzierte für sich nicht, wohl aber nach Einw. verd. Säuren. $[\alpha]_D$ = 197,02° für Glykogen aus Eiter, 195,54° und 195,33° für Glykogen aus Blut, was mit der entsprechenden Zahl für Glykogen aus Leber (s. vorst. Ref.) hinreichend übereinstimmt. Auch die Elementaranalyse des Eiterglykogens ergab mit der Formel $6C_6H_{10}O_5.H_2O$ übereinstimmende Zahlen. Die Elementaranalyse des Blutglykogens konnte der geringen Menge wegen nicht ausgeführt werden. Indes mufs das Vorkommen von Glykogen in Blut und Eiter als bewiesen gelten.

Für das Verhalten des Glykogens im Eiter sind folgende Thatsachen von Bedeutung: Das Glykogen verschwindet aus dem Eiter ziemlich schnell, wie es

scheint, mit dem Zerfall der Zellen. Die Eiterzellen erweisen sich reicher an Glykogen, als das Eiterserum. Die Menge, in welcher das Glykogen im Eiter aufgefunden wird, ist ungemein wechselnd und von verschiedenen Umständen abhängig. Unter diesen tritt sehr deutlich der Einfluſs hervor, den das Alter des Abszesses auf den Gehalt an Glykogen ausübt. Mit der Dauer des Abszesses nimmt der Gehalt des Eiters an Glykogen unzweifelhaft ab, und zwar so, daſs im Eiter aus Abszessen von Wochen und Monate langem Bestand nur gerade noch Spuren von Glykogen nachzuweisen sind. Diese Unterschiede im Glykogengehalte sind wesentlich bedingt durch den verschiedenen Zellreichtum des Eiters, auch die Zellen können aber verschieden reich an Glykogen sein.

Das Verhalten des Glykogens im Blute wurde an 31 Blutproben untersucht, in keiner derselben wurde das Glykogen vermiſst. Auf 100 g Blut gesunder Tiere wurden folgende Mengen Glykogen in Milligrammen nachgewiesen:

Schwein	0,691 (1 Fall)	Kalb	1,332 (6 Fälle: 0,89—2,14)
Schöps	0,114 (1 Fall)	Hund	1,560 (3 Fälle: 1,05, 1,13, 2,50)
Pferd	0,380 und 0,724	Gans	0,690 (1 Fall).
Rind	0,767 (6 Fälle: 0,44—1,14)		

Aus diesen Unterss. darf also geschlossen werden, daſs das Glykogen wirklich ein konstanter Bestandteil des Blutes ist; es gehört wahrscheinlich den Leukocyten an. Das Blut der Hunde und der Saugkälber enthält mehr Glykogen, als das der Herbivoren. Gewebszerfall (beim Bestehen von Abszessen oder von andauernder hochgradiger Dyspnoe), in dessen Gefolge die sich durch Jod färbende Substanz in den Leukocyten auftritt, bedingt eine Vermehrung des Glykogens im Blute. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 144—67. 21/7. Prag.) SACHSSE.

W. D. Halliburton, *Die Eiweiſskörper der Nieren- und Leberzellen.* Vf. hat aus den Nieren, wesentlich von Katzen, zwei Körper dargestellt, deren Gerinnungstemperatur bei 52°, bezw. bei 63° liegt. Der bei 52° gerinnende Körper ist phosphorfrei und durch Sättigung seiner Lsg. mit Kochsalz fällbar, also ein Globulin, der andere ist durch schwache Essigsäure fällbar, giebt durch Pepsinverdauung Nucleïn und ist phosphorhaltig, daher als Nucleoalbumin anzusehen. Derselbe bildet den Hauptbestandteil der Nierenzellen. Pepton, Propepton, Myosin, Mucin, Fibrinferment und Zellglobulin fehlen in den Nierenzellen. In der Lebersubstanz fand Vf. vier Eiweiſskörper: ein Albumin, nur in Spuren vorhanden, zwei Globuline, eines bei 45—50°, eines bei 68—70° gerinnend, der Rest ist Nucleoalbumin. Dieses Nucleoalbumin enthält mehr Phosphor, als das der Niere. Endlich wurde die Abwesenheit von Pepton, Propepton, Pepsin, Myosin, Mucin u. Fibrinferment auch in den Leberzellen dargethan. (Journ. of Physiol. Suppl. 1892; Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 288 bis 289. 29/7.) SACHSSE.

Karl Baisch, *Die Kohlehydrate des normalen Harns.* Einen Weg zur Isolierung dieser Verbb. hat BAUMANN eröffnet, indem er zeigte, daſs aus normalem Harn durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in W. und Alkalien unlösliche Benzoylverbb. gefällt werden, worunter sich auch benzoylierter Traubenzucker befindet. Aus den bisher über dieses Verf. vorliegenden Verss. geht aber über die anzuwendenden Mengenverhältnisse noch nichts hervor, und Vf. hat daher zunächst sein Augenmerk auf diesen Punkt gerichtet. Wendet man auf 1000 ccm Harn 40 ccm Benzoylchlorid und 400 ccm Natronlauge an, so erhält man einen feinkrümeligen Nd., der sich leicht vom Glase trennen läſst, wendet man aber auf dieselbe Menge Benzoylchlorid und Harn nur 320 ccm Natronlauge an, so erhält man einen schmierigen Nd., dessen Menge das Doppelte gegen früher beträgt, und der einen groſsen Aschengehalt zeigt. Nimmt man weniger als 40 ccm Benzoylchlorid,

so sinkt die Ausbeute. Der gefällte Ester ist nach dem Auswaschen und Trocknen kein reines Präparat, sondern enthält N und Aschenbestandteile, die sich durch Behandlung mit verd. HCl entfernen lassen, während der N bleibt. In der Erwartung, ein reineres Präparat zu erhalten, wurde bei einem weiteren Vers. der Harn zunächst mit neutralem Bleiacetat gefällt und dessen Überschuſs durch H_2S beseitigt. Auf diese Weise fiel indes die Menge des Nd. geringer aus, ohne daſs der Asche- und N-Gehalt beseitigt gewesen wäre. Auch vorherige Behandlung des Harns mit basischem Bleiacetat führte zu keinem wesentlich besseren Resultate.

Woher der hohe N-Gehalt stammt, kann zur Zeit nicht mit völliger Entschiedenheit gesagt werden, Vf. zeigt nur, daſs Eiweiſsester nicht dabei beteiligt sein können. Vf. giebt endlich eine tabellarische Übersicht seiner Resultate, enthaltend die durchschnittliche Menge der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Ndd., ihren prozentischen Gehalt an C, H, N und Asche, ihren F., sowie Angaben über die allgemeinen Eigenschaften. Eine weitere Abhandlung wird die Frage nach dem tierischen Gummi und eine letzte die Resultate behandeln, die bei der Verseifung der Ester gewonnen werden. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 193—206. 21/7. Freiburg i. B. Lab. von BAUMANN.) SACHSSE.

Georg Salomon, *Die Xanthinkörper des Harns.* In einer kürzlich erschienenen Inauguraldissertation hat P. BALKE unter dem Namen *Episarkin* einen neuen Xanthinkörper aus dem menschlichen Harn beschrieben. Vf. teilt nun ältere eigene Beobachtungen aus seinen Tagebüchern mit, die eine fast uneingeschränkte Bestätigung für diesen interessanten Befund geben. Höchstwahrscheinlich ist die vom Vf. öfter beobachtete Substanz identisch mit BALKE's Episarkin, wofür die allgemeinen Eigenschaften und besonderen Rkk. sprechen. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 207—12. 21/7. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SACHSSE.

Ernst Krauss, *Die Ausnutzung der Eiweiſsstoffe in der Nahrung in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Nahrungsmittel.* Die Ausnutzung des Eiweiſsgehaltes eines Nahrungsmittels wurde bisher nach der Aufnahmefähigkeit des Darmes für die N-haltigen Verdauungsprodd. berechnet. Der N-Verlust im Kot u. der N-Gehalt im Harne waren die maſsgebenden Gröſsen für die erreichte Ausnutzung und den im Körper stattgehabten Eiweiſsumsatz. Als Quelle des im Harn erschienenen Harnstoffs galt hauptsächlich das von der Darmschleimhaut resorbierte, mehr oder weniger peptonisierte Nahrungseiweiſs oder ein dieser Menge entsprechendes, dem Zerfall bestimmtes Maſs von Organeiweiſs. Bekanntlich entstehen jedoch neben den gel. Eiweiſsstoffen und Peptonen bei der Verdauung durch Trypsin besonders unter Mitwirkung der Fäulnis noch weitere Zersetzungsprodd. des Eiweiſses (Leucin, Tyrosin etc.), für die eine rückläufige Vereinigung zu Eiweiſs nicht anzunehmen ist. Für die Beurteilung der Eiweiſsresorption ist es daher von groſser Bedeutung, zu wissen, ob das Eiweiſs als peptonisiertes Eiweiſs oder in seinen weitergehenden Zersetzungsprodukten aufgenommen worden ist, da ein Ersatz des Körpereiweiſses wohl durch Peptone, aber nicht durch Amidosäuren und aromatische Körper möglich ist.

Die Menge des Harnstoffs giebt daher wohl einen Aufschluſs über die Gesamtmenge des im Darme zersetzten Eiweiſses, aber nichts Sicheres über die Menge des auch als Eiweiſs resorbierten Anteils der Gesamtmenge, da von dieser die weiteren durch Trypsinwirkung und Fäulnis bedingten Spaltungsprodd. abgezogen werden müssen. Eine sichere direkte Bestimmung dieser Spaltungsprodd. ist nicht möglich, kann aber schätzungsweise gewonnen werden, wie Vf. nachweist.

Es erschien nun wünschenswert, die Frage, ob Kohlehydrate die Eiweiſsfäulnis im Darme vermindern, weiterhin experimentell zu prüfen. Vf. lieſs daher einen Hund 6 Tage hungern, gab ihm dann 6 Tage lang je 500 g Fleisch und bestimmte

die durchschnittliche Ausscheidung von gepaarter Schwefelsäure und den Indoxylgehalt (als Maßstab für die Eiweißfäulnis), setzte endlich für weitere 6 Tage zu der gleichen Fleischportion je 500 g Weißbrot und bestimmte wiederum die durchschnittliche Tagesausgabe von Schwefelsäure und Indoxyl. Der Vergleich beider Versuchsreihen zeigte, daß bei reiner Fleischnahrung die tägliche Ausfuhr von gepaarter Schwefelsäure und Indican viel größer ist, als bei gleichzeitiger Zufuhr von Kohlehydraten. Mithin sind auch die Fäulnisprozesse bei reiner Fleischkost viel intensiver gewesen, und dementsprechend muß die Menge des als Pepton resorbierten Eiweißes eine geringere gewesen sein. Die bessere Verwertung des N geschieht aber nicht durch eine bessere Verwertung des mit dem Weißbrot zugeführten Pflanzeneiweißes, da man aus RUBNER's Unters. weiß, daß die Ausnutzung des N im Weißbrote nur eine geringe ist. So bleibt keine andere Annahme, als daß durch Beifügung von Kohlehydraten eine größere Verwertung des im Fleische enthaltenen N und zugleich eine Verminderung der Eiweißfäulnis und Zers. stattgefunden hat.

Die Thatsache, daß selbst bei geringem, gleichbleibendem Eiweißgehalte der Nahrung durch reichlichere Zuführung von Kohlehydraten ein höherer N-Ansatz erzielt werden kann, ist schon von anderen festgestellt worden. Durch diese Vers. wurde die besonders von HIRSCHFELD aufgestellte Behauptung, daß, entgegen der VOIT'schen Ansicht, eine geringere Eiweißaufnahme als 118 g pro Tag bei entsprechender Kohlehydratzufuhr vollständig zur Erhaltung des N-Gleichgewichtes genüge, wesentlich gestützt. VOIT hat mit Recht seinem hohen Eiweißansatz auch einen entsprechend hohen Ansatz von Kohlehydraten zugesetzt. Wird das Eiweiß einseitig in der Nahrung vermehrt, so müßte erst untersucht werden, ob dieses vermehrte Eiweiß auch als solches resorbiert wird oder nicht stärkeren Fäulniszersetzungen unterliegt, wodurch der Wert der Vermehrung hinfällig und der Körper durch die reichlichere Anwesenheit von Fäulnisprodd. nur geschädigt würde. Es folgt daraus, daß das Eiweiß nicht unnötig in großer Menge gegeben werden soll, und daß bei Krankheiten, in denen die Kohlehydrate beschränkt werden müssen, die Menge des eingeführten Eiweißes und die S-Ausscheidung im Harne noch keine Gewähr für die wirkliche Verwertung des Eiweißes giebt. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 167—79. 21/8.)

SACHSSE.

H. Hildebrandt, *Der Nährwert der Albumosen.* Vf. stellte am Menschen einen exakten Stoffwechselversuch an, um gleichzeitig zu erfahren, wie bei Ersatz einer größeren Menge von Fleisch-N durch Albumosen-N das subjektive Befinden der Versuchsperson beeinflußt werde. Der Vers. begann mit einer fünftägigen Fleisch-Fett-Kohlehydrat-Periode, hierauf folgte eine dreitägige Periode, in der 28,37% Eiweiß-N des Fleisches, alsdann eine zweitägige, in der 63,88% Eiweiß-N des Fleisches durch eine äquivalente Menge Albumosen ersetzt wurden. In einer darauf folgenden vierten Periode wurden die Bedingungen der ersten Fleischperiode wieder hergestellt. Der Organismus behielt in den Albumoseperioden eine geringere Menge N-haltiges Material zurück, erfuhr aber doch an Gewicht noch eine Zunahme. Zur Erklärung dieser Thatsache liegt am nächsten die Annahme, daß die Albumosen einen höheren Wert repräsentieren, als die N-haltigen Bestandteile des Fleisches. Diese Deutung wird auch gestützt durch die Angabe der Versuchsperson, daß sie sich kräftiger u. gesättigter fühle, als in der vorangegangenen Periode. Die Gewichtszunahme bei Ersatz eines größeren Teiles von Fleisch-N durch Albumosen ist darauf zurückzuführen, daß die Albumosen im wesentlichen als solche zur Resorption gelangt sind, ohne der Pankreaswirkung oder Fäulnis unterlegen zu haben. Es spricht in der That auch manches dafür, daß bereits im Magen eine Resorption gelöster Eiweißstoffe statthat.

Diese Erwägungen legen die Frage nahe, ob die Albumosen als solche dem Organismus einverleibt, ohne einer etwaigen Verdauung zu unterliegen, von Nähr-

wert seien, u. Vf. hat daher einen Vers. an einem Hunde angestellt, dem Albumosen subkutan einverleibt wurden. Das Versuchsergebnis stimmte so auffallend mit dem am Menschen gewonnenen hinsichtlich des Verhaltens des Körpergewichtes überein, daſs man in der That die höhere Wertigkeit des subkutan verabreichten Albumosen-N gegenüber dem innerlich dargereichten Albumosen- u. Fleisch-N bezüglich des Nährwertes zur Erklärung in Anspruch nehmen darf. Man kann somit die Frage aufwerfen, was mit den dem Organismus subkutan zugeführten Albumosen geschieht. Nach dem Ergebnisse seiner Verss. glaubt Vf., daſs ein nicht unbeträchtlicher Teil der Albumosen in Globuline unter dem Einfluſs des Blutserums übergeführt worden ist. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 180—92. 21/7.) SACHSSE.

Franz Meyer, *Über die elementare Zusammensetzung des Hundeharnes nach Fleischnahrung.* Die wenigen bisher veröffentlichten Analysen des Harnes nach Fleischnahrung von VOIT und RUBNER zeigen untereinander ziemlich beträchtliche Unterschiede. Vf. bestimmt daher im Harne einer Hündin in mehreren Bestimmungen aufs neue die Elementarzusammensetzung, und zwar wurde der Stickstoff im nassen frischen Harne; C, H und Asche im trockenen Harne bestimmt. Der Harn wurde in der Kälte und in vacuo getrocknet, um eine Veränderung der chemischen Beschaffenheit desselben zu verhindern. Daſs eine solche nicht vor sich gegangen, erhellt daraus, daſs die Bestimmungen des Stickstoffs im nassen und im trockenen Harn übereinstimmen. Aus einer ganzen Reihe von Bestimmungen wurden von 24-stünd. Harn folgende Werte für die prozentige Zusammmensetzung der organischen Substanz des Fleischharnes gewonnen:

I. $6^1/_2$ Stunden nach der Nahrung		II. Aus dem Stadium der Nüchternheit		III. 7 Stunden nach der Nahrung	
C	23,40	C	21,60	C	22,51
H	6,91	H	6,73	H	6,67
N	39,02	N	39,57	N	39,74
O	30,67	O	32,10	O	31,08
	100,00		100,00		100,00
C = N.	0,60	C = N.	0,55	C = N.	0,57

24-stünd. Harn		Mittelwert aus den 3 Analysen	
C	22,05	C	22,5
H	6,70	H	6,8
N	39,66	N	39,4
O	31,59	O	31,3
	100,00		100,00
C = N.	0,56	C = N.	0,57

Die vom Vf. gefundenen Werte weichen von denen, die VOIT und RUBNER publiziert haben, ab und stehen der prozentigen Zus. des Harnstoffs näher als jene. (PFLÜGER's Arch. **55**. 212—30. Heft 4 u. 5. Physiolog. Institut. Bonn.) FROMM.

Rudolf Cohn, *Ein in den tierischen Geweben sich vollziehender Reduktionsprozeſs.* In einer früheren Arbeit (**92**. II. 749. 836) hat Vf. bewiesen, daſs der m-Nitrobenzaldehyd im Kaninchenorganismus nach innerlicher Verabreichung in Acetylamidobenzoësäure übergeht. Die Reduktion der NO_2- zur NH_2-Gruppe glaubte Vf. damals in den dazu sehr geeigneten langen Kaninchendarm verlegen zu müssen, seine jetzigen Verss. zeigen indes, daſs der Sitz dieser Reduktion die Gewebe selbst sind. Der Weg, der hierzu eingeschlagen wurde, war einfach die subkutane Applikation des Nitrobenzaldehyds. Trat dann in dem Harne m-Acetylamidobenzoësäure auf, so war damit der Beweis für die Reduktion in den Geweben erbracht. Nach

Darreichung von m-Nitrobenzoësäure erfolgt keine Reduktion. Es ist also merkwürdigerweise zum Eintritt der Reduktion das gleichzeitige Vorhandensein der Aldehydgruppe in der Verb. allem Anscheine nach unbedingtes Erfordernis. Tritt an die Stelle der COH-Gruppe die COOH-Gruppe, so wird die Reduktion der NO_2-Gruppe verhindert. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 133—36. 21/7. Königsberg i. Pr. Lab. f. med. Ch. u. Pharm.) SACHSSE.

H. Weiske, *Der Einfluſs einmaliger oder fraktionierter Aufnahme der Nahrung auf die Ausnützung derselben.* Im Anschluſs an die Verss. ADRIANS über denselben Gegenstand teilt Vf. mit, daſs auch von ihm Verss. über die Ausnützung gleicher Mengen Futter je nach Verabreichung desselben in einer oder in mehreren Portionen, und zwar mit Herbivoren (Hammeln) angestellt worden sind, wobei je nach der Verabreichung folgende Prozente verdaut wurden:

	Eiweiſs	Fett	Cellulose	N-freie
In 1 Portion	58,12%	78,26%	36,06%	77,97%
In 4 Portionen	62,20%	82,40%	33,80%	76,34%
Differenz	+ 4,08%	+ 4,14%	— 2,26%	— 1,63%

Auſserdem wurden Fütterungsversuche mit Kaninchen ausgeführt, bei denen die Ausnützung eines und desselben Futters (Hafer) je nach seiner Verabreichung in groſsen, mittleren oder kleinen Mengen ermittelt wurde. Die folgende Tabelle giebt an, wieviel Hafer täglich aufgenommen und wieviel prozentisch verdaut wurde;

	Eiweiſs	Fett	Cellulose	N-freie
93,5 g	66,8%	93,6%	19,6%	67,9%
84,5 g	81,3%	94,7%	10,4%	84,2%
52,0 g	92,6%	93,1%	34,7%	86,5%

(Ztschr. physiol. Chem. **18**. 109—11. 21/7. Breslau.) SACHSSE.

Rudolf Cohn, *Verhalten einiger Pyridin- und Naphtalinderivate im tierischen Stoffwechsel.* Nach den Unterss. von HIS (**87**. 1298) tritt im Harne eines mit Pyridin gefütterten Hundes eine als Methylpyridylammoniumhydroxyd bezeichnete Base auf. Es hat demnach eine Synthese mit Methyl stattgefunden, ein Vorgang, der bis jetzt vollständig ohne Analogie dasteht. Vf. hat daher zunächst eine Nachprüfung der HIS'schen Beobachtung mit aller erdenklichen Sorgfalt unternommen und kann dieselbe im vollsten Umfange bestätigen. Vf. ging dann weiter dazu über, ein Pyridinderivat auf sein Verhalten im Organismus zu prüfen, das eine Seitenkette besitzt, und zwar zunächst den (noch nicht bekannten) Pyridinaldehyd. Die Darst. desselben durch Einw. von Chromylchlorid auf α-Picolin in einer Lsg. von CS_2 miſsglückte indes, und Vf. verwendete daher das α-Picolin selbst in der Erwartung, daſs der Tierkörper schon die Oxydation der Methylgruppe selbst besorgen würde. Zu diesem Zwecke wurde das Picolin Kaninchen subkutan gegeben. Aus dem Harne lieſsen sich Krystalle einer Glykokollverb. der α-Pyridincarbonsäure darstellen, die Vf. *α-Pyridinursäure*, $C_8H_8N_2O_3$, nennt. Dieselbe läſst sich durch Kochen mit Barytwasser in Glykokoll und α-Pyridincarbonsäure spalten, die indes nicht ganz analysenrein gewonnen wurde.

Die nächste ringförmige Verb., die Vf. auf ihre Fähigkeit, Synthesen im Tierkörper einzugehen, prüfte, war eine Naphtalinverb., u. zwar wählte Vf. die Naphtoësäure, die in den beiden Isomeren α und β existiert. Die *α-Naphtoësäure* wurde bei Verss. mit Kaninchen unverändert ausgeschieden, die β-Naphtoësäure ging nur zum Teil unverändert durch den Organismus hindurch, ein nicht unerheblicher Anteil

paarte sich mit Glykokoll und wurde als *β-Naphtursäure* ausgeschieden. Bei Verss. mit Hunden verschwand ein grofser Teil der verfütterten β-Naphtoësäure gänzlich. Woher dieses grofse Defizit stammte, liefs sich nicht feststellen, eine zweite Substanz konnte nicht aufgefunden werden, jedenfalls aber war der β-Naphtoësäure keine Spur der beim Kaninchen erhaltenen β-Naphtursäure beigemengt. Dagegen erschien nach Verfütterung von α-Naphtoësäure bei Hunden im Harne derselben ebenfalls eine hippursäureähnliche Verb., die Vf. *α-Naphtursäure* nennt. Die Naphtoësäuren zeigen demnach das merkwürdige Verhalten, dafs bei Kaninchen die α-Säure unverändert bleibt, die β-Säure dagegen nach Paarung mit Glykokoll als β-Naphtursäure ausgeschieden wird, während bei Hunden umgekehrt die α-Säure die Synthese eingeht, die β-Säure aber unverändert den Organismus verläfst. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 112—30. 21/7. Königsberg i. Pr.) SACHSSE.

C. Schultz-Schultzenstein, *Der Einfluſs von Kaffee- und Theeabkochungen auf die künstliche Verdauung.* Von je 1½ g gekochtem Hühnereiweifs, das in Stücke von ca. 1 cbmm zerhackt war, wurden durch eine Verdauungsflüssigkeit (Schweinemagenschleimhaut mit 0,16% HCl-haltigem W.) verdaut, nach Zusatz von 10 ccm Theeabkochung (II), nach Zusatz von 10 ccm Kaffeeabkochung (III), nach Zusatz von 10 ccm destilliertem W. (IV) und ohne jeden Zusatz (I):

I	II	III	IV	
94,67%	68,66%	61,34%	93,34%	1. Vers.
94,00 „	64,67 „	61,24 „	91,32 „	2. Vers.

Andere Verss., bei denen das Eiweifs nicht so klein zerhackt war, ergaben für Kaffee- und Theeverdauung noch ungünstigere Resultate. (Ztsch. physiol. Chem. **18**. 131—32. 21/7. Göttingen.) SACHSSE.

H. Buchner, *Über den Einfluſs der Neutralsalze auf Serumalexine, Enzyme, Toxalbumine, Blutkörperchen und Milzbrandsporen.* Verd. Lsgg. der Neutralsalze, wie 0,7%ige Kochsalzlsg, oder die Ggw. von Sulfaten der Alkalien im verd. Serum steigern die bakterienfeindliche Aktivität der Alexine und deren Resistenz gegen Erhitzung um etwa 10° C. Die günstigste konservierende Wirkung ergab für Hundeserum ein Zusatz von gleichen Tln. einer 8%ig. Ammoniumsulfat- oder einer 28,4%ig. Na_2SO_4-Lsg. NaCl wirkt schwächer konservierend als Zusatz zum Serum, noch weniger wirksam sind Nitrate. Die Wirksamkeit scheint auf der verschiedenen von den Salzen ausgeübten Wasseranziehung zu beruhen. Es stehen die Beobachtungen im Einklang mit den BIERNACKI'schen Verss., die eine Resistenzerhöhung gegen Erhitzung durch Ggw. von Salzen für die Enzyme ergeben hatten (**91**. II. 41). Genau ebenso verhält sich ferner das Toxalbumin des Tetanusbacillus. Man mufs wegen dieses Verhaltens diesen Giftstoff den sog. aktiven Eiweifskörpern anreihen. Der Ursprung dieses Toxalbumins aus dem Inneren der Bakterienzelle steht nach Vf. nunmehr fest, seitdem es ihm gelang, seine Entstehung in eiweifsfreier Asparaginlsg., in der Tetanusbacillen kultiviert waren, nachzuweisen. „Aktive Eiweifskörper" sind demnach zu definieren als „direkt aus lebenden Zellen entstammende eiweifsartige Stoffe von gewisser Wirksamkeit, welche das Gemeinsame zeigen, dafs diese Wirksamkeit in wss. Lsgg. durch relativ geringe Temperaturerhöhung zerstört wird, während Ggw. von Sulfaten der Alkalien die Resistenz erhöht." (Alexine, Enzyme, Toxalbumin.) Das Toxalbumin des Diphtheritisbacillus zeigt ein ähnliches Verhalten. Auch Milzbrandsporen lassen bei Anwesenheit von Salzen, namentlich von Na_2SO_4, eine deutliche Herabminderung der schädlichen Folgen der Erhitzung erkennen, im Vergleich zur Erhitzung in reinem W.

Ebenso wie die Enzyme ertragen die Toxalbumine in trockenem Zustande höhere Temperaturen. Dies konnte für das Tetanusgift und für die Alexine des Hundeserums

festgestellt werden. Das W. übt also an sich eine schädigende Wirkung auf die unters. aktiven Eiweifskörper aus. Es beruht dies nicht auf dem Vorhandensein eines besonders labilen Eiweifsmoleküls, sondern die Schädigung entsteht „durch die infolge der erhöhten Temperatur gesteigerte Aktion der Wassermoleküle“ u. steht im Zusammenhange mit der Thatsache, dafs Bakteriensporen im trockenen Zustande eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen Hitze besitzen, als im feuchten. Die aktiven Eiweifskörper dürfen wir uns nicht als molekulär gel. Stoffe vorstellen. Dagegen spricht der Mangel an Diffusionsfähigkeit, der auf gröfsere Komplexe hindeutet. Wir haben es, um NÄGELI's Auffassung hier anzuwenden, mit „micellaren Lsgg.“ zu thun: die aktiven Eiweifsstoffe stellen solche „Micellarverbände“ mit zwischen gelagerten Wassermolekülen vor. (Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 193—96. 1/7. [16/6.] München.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

L. L. de Koninck, *Ein neuer Schwefelwasserstoffapparat für analytische Laboratorien* (Fig. 58). Die Flasche *A* ist unten mit Glasscheiben, darüber mit Schwefeleisen gefüllt und erhält den Säurezufluſs aus *C* mittels des Schlauches *p* und des T-Rohres *m*. Die mit Eisenchlorür oder Ferrosulfat gesättigte Säure fliefst aus *A* mittels des Rohres *n* ab, welches bis auf den Boden der WOULFF'schen Flasche *B* reicht. Dort sammelt sich die verbrauchte Säure, während frische Säure mittels des senkrechten Schenkels von *m* aus dem oberen Teil der Flasche *B* in die Höhe steigt. *D* ist die Waschflasche, *g* dient zur Verbindung mit dem Einleitungsrohr. Durch Unterschieben von Klötzen wird *C* höher oder tiefer gestellt u. der H_2S-Druck nach Bedarf geregelt. Wenn kein H_2S mehr gebraucht wird, stellt man den Glashahn bei *A* ab und setzt *C* auf den Tisch in gleiche Höhe mit *B*. Es wird hierdurch verhindert, dafs, wenn eine Undichtheit eintritt, H_2S-Entwickelung und Reagenzienverbrauch im Ruhezustand stattfindet. Der mittlere Tubus von *B* dient zum Abhebern der verbrauchten Säure. (Chem.-Ztg. **17**. 1099. 2/8.) BODLÄNDER.

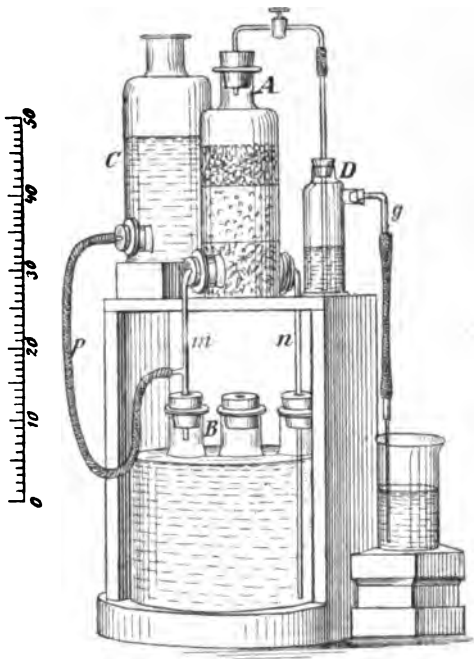


Fig. 58.

A. Fajans, *Über die Verwendbarkeit des Petroleums in der Gasanalyse.* Bei der Bestimmung der im normalen Hühnerei eingeschlossenen Gase bediente sich Vf. mit Vorteil des Petroleums als Absperrflüssigkeit im Eudiometer. Zur Kontrolle liefs er in dem Eudiometer ein bestimmtes Volum atmosphärischer Luft aufsteigen

und analysierte dieselbe, wobei 20,9—20,93% Sauerstoff gefunden wurden, also ebensoviel wie bei Anwendung von Quecksilber, während bei Anwendung von W. als Absperrflüssigkeit stets ca. 3% weniger gefunden werden. Ebenso konnte Petroleum bei Explosionsverss. von Knallgas ohne Gefahr verwendet werden, und dürfte es überhaupt in der Gasanalyse in vielen Fällen mit Vorteil zu verwenden sein. (Chem.-Ztg. **17**. 1002.) MUHLERT.

Ch. M. van Deventer u. **B. H. Jürgens**, *Über die Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff*. Wenn man aus einer Jodkaliumlsg. Jod frei macht durch freie salpetrige S., so wird diese gleichzeitig zu NO reduziert. Ist nun in dem angewandten W. freier Sauerstoff zugegen, so oxydiert derselbe das NO wieder zu NO_2 oder N_2O_3, und dies macht wiederum bei Ggw. von S. Jod aus dem Jodkalium frei. Bei Anwendung dieser Rk. zur Analyse ist es nötig, sorgfältig den Zutritt der Luft auszuschliefsen, was Vff. dadurch in sehr einfacher Weise erreichten, dafs sie das zu untersuchende W. mit Petroleum überschichten. Dann wird Nitritlsg. und Jodkalium zugefügt u. vorsichtig unter Rühren verd. Schwefels. zulaufen gelassen. Man titriert dann mit Hyposulfit. Das freigemachte Jod entspricht der Menge des angewandten Nitrits + dem in W. gelöstem Sauerstoff. Man fügt nun gleich hinterher noch einmal die gleiche Menge Nitritlsg. hinzu und titriert wieder mit Hyposulfit. Das ausgeschiedene Jod entspricht jetzt nur dem Nitrit. Die Differenz beider Bestimmungen ergiebt die Menge des im W. gelösten Sauerstoffs. Die Genauigkeit der Methode ist genügend. (Maandbl. natuurw. **18**. 72—73.) MUHLERT.

Heinrich Offermann, *Nachweis und Bestimmung des Rhodans im schwefelsauren Ammoniak*. Der Nachweis der Rhodanverbb. in der wss. Lsg. des Ammoniaksalzes mit Eisenchlorid gelingt nach dem Vf. nicht, da das schwefelsaure Ammoniak, wie überhaupt sämtliche Ammoniaksalze und alkal. reagierenden Fll. (auch Brunnenwasser) die Rk. verhindern. Zur qualitativen Prüfung auf Rhodan schüttelt man das feste Salz mit absolutem A. aus, filtriert von dem ungelöst gebliebenen schwefelsauren Ammoniak und reagiert im Filtrate mit Eisenchloridlsg. Auch zur quantitativen Bestimmung zieht man 5 g des Salzes in einem Extraktionsapparate mit Methyl- oder Äthylalkohol 1 Stunde lang aus und untersucht die Lsg. 1. Kolorimetrisch, verglichen mit einer Rhodanlsg. von bekanntem Gehalte. 2. Mafsanalytisch mit Silberlsg. 3. Durch Bestimmung des Stickstoffes im Rückstande nach KJELDAHL. 4. Durch Oxydation des Rückstandes mit Brom und Bestimmung der Schwefelsäure. (BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 507. August.) SACHSSE.

H. L. Wells, *Über eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Cäsium und zur Darstellung reiner Cäsium- und Rubidiumverbindungen*. Eine genaue Methode zur Bestimmung von Cs bei Ggw. von Rb und K existierte bisher noch nicht. Vf. hat versucht, die aufserordentlich geringe Löslichkeit der Verb. Cs_2PbCl_6 (vergl. Seite 523) für diese Zwecke zu verwerten. 1 ccm einer Lösung von viel $PbCl_2$ in konz. HCl löst 0,000 049 g Cs_2PbCl_6, dagegen 0,003 g Rb_2PbCl_6. Wurden bekannte Mengen Cs_2PbCl_6 und ungefähr die gleichen Mengen $PbCl_2$ in h. HCl (1 : 1) gel., Cl eingeleitet bis zum Erkalten der Lsg. u. dann filtriert u. mit Cl-haltiger HCl ausgewaschen, so ergab die Überführung des Nd. in Cs_2SO_4 etwas zu niedrige Mengen Cs. Die Ggw. von viel KCl beeinflufste das Resultat nicht. Auf 0,15 g Cs_2PbCl_6 wurden 2,6—3,5 mg Cs_2SO_4 zu wenig gefunden. Dieselben Verluste oder noch gröfsere wurden bemerkt, als Cs in Form von Cs_2PbCl_6 bei 100° getrocknet bestimmt wurde. — Bei Ggw. von Rb reifst Cs_2PbCl_6 immer etwas Rb_2PbCl_6 mit nieder. Man wägt dann den Nd. beider Salze nach dem Trocknen bei 100° und bestimmt Cs indirekt, indem man die Salze in Sulfate überführt. Ist P das Gew. von Cs_2PbCl_6 + Rb_2PbCl_6 und S das Gewicht von Cs_2SO_4 + Rb_2SO_4, so ist das Gewicht von Cs =

5,095 S—2,301 P u. das Gewicht des Rb = 2,006 P—3,801 S. Die Ggw. von KCl, NaCl, Li_2CO_3 stört diese annähernde Bestimmung des Cs nicht.

Darstellung von reinem Cs und Rb aus Naturprodukten. Man versetzt die konz. wss. Lsg. der Alkalichloride mit dem gleichen Vol. konz. HCl und entfernt jeden Nd. von NaCl und KCl. Die Lsg. wird nun etwas verd., dann eine salzsaure Lsg. von $PbCl_2$ unter Einleiten von Cl zugesetzt, bis die Lsg. erkaltet ist, und ein weiterer Zusatz von $PbCl_2$ keinen gelben Nd. mehr erzeugt. Es bleiben weniger als 1 g Rb und noch viel weniger Cs in 1 l gel. Der Nd. ist meist frei von K. Man wäscht den Nd. mit Cl- und $PbCl_2$-haltiger HCl aus und behandelt ihn wiederholt mit kleinen Mengen sd. W. bis zur völligen Zers. Darauf unterwirft man die Lsg. nochmals dem obigen Verf., zersetzt die gemischten Pb-Salze mit h. W., dampft das Filtrat zur Trockne, l. den Rückstand in h. W., fällt Pb durch $NH_4.HS$, filtriert u. dampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand enthält CsCl, RbCl und NH_4Cl. — Ist Cs vorherrschend, so l. man das Gemisch von CsCl und RbCl in mindestens 5 Tln. konz. HNO_3, verdampft die Lsg. u. erhitzt bis zur Verjagung des HNO_3-Überschusses. Der Rückstand wird in wenig W. gelöst, mit dem doppelten Gewicht (der Chloride) Oxalsäure versetzt, eingedampft und im Pt-Tiegel geglüht, bis die Oxalate in Carbonate übergeführt sind. Die Carbonate l. man in W., filtriert die Lsg., neutralisiert genau mit einer gemessenen Menge von Weinsäure, fügt alsdann eine gleiche Menge Weinsäure hinzu und dampft ein, bis sie heifs gesättigt ist. Beim Erkalten scheidet sich Rb-Ditartrat ab, das mit wenig W. gewaschen und 2—3-mal aus h. gesättigter Lsg. umkrystallisiert wird, bis es nicht mehr das Spektrum von Cs zeigt. Die Mutterlaugen von Rb-Ditartrat werden verdampft und geglüht, die Carbonate in Chloride verwandelt und zu ihrer Lsg. in HCl (1 : 1) eine salzsaure $SbCl_3$-Lsg. zugesetzt, solange noch ein Nd. entsteht, u. der Nd. abfiltriert u. mit HCl gewaschen. Der Nd. wird völlig zersetzt durch allmähliches Behandeln mit kleinen Mengen h. W., dann wird HCl und etwas $SbCl_3$ zugesetzt zur Wiederholung der Fällung u. der letzte Nd. mit HCl gewaschen. Er ist meist Rb-frei. Das Cäsiumantimonchlorid wird mit h. W. zersetzt, H_2S in die Lsg. geleitet, Sb_2S_3 abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand ist CsCl. — Die Filtrate des Sb-Salzes werden von Sb befreit, zur Trocknis verdampft und die Gemische von CsCl und RbCl aufbewahrt. (Z. anorg. Ch. **4**. 341—45. [4.] Sheffield. Scientific School.) HEFELMANN.

E. Hirschsohn, *Zur Prüfung des Perubalsams.* Die Arbeiten des Vfs. lassen etwa folgenden Gang bei der Unters. des Perubalsams als zweckmäfsig erscheinen. Zunächst werden ca. 3 g Balsam mit 15 g PAe. gut durchschüttelt und die geklärte PAe.-Lsg. zur weiteren Unters. benutzt. W. entzieht derselben etwa vorhandenen A. der mit Jod + NaOH nachgewiesen wird. Färbt sich der PAe. beim Schütteln mit Cu-Acetatlsg. blaugrün, so können vorhanden sein Kolophonium, Terpentin, Canadabalsam, Copaïvabalsam, Harzöl. Der PAe.-Auszug wird dann weiter mit Bromchloroform (1Br.20$CHCl_3$) geprüft. Giebt er damit eine rotviolette Färbung, und giebt der Balsam selbst mit $Ca(OH)_2$ eine feste Masse und mit 80%iger Essigsäure eine trübe, Öltropfen abscheidende Mischung, so war Copaïvabalsam zugegen. Tritt mit Bromchloroform keine Färbung ein, dagegen mit 80%iger Essigs. Ölabscheidung, so war Harzöl vorhanden. Canadabalsam wird nun dadurch angezeigt, daſs die Ätherlsg. des Balsams mit 5—10 Vol. 90%igem A. eine Teilung giebt und der Rückstand der PAe.-Lsg. sich in 90%igem A. nicht klar löst. Treffen diese letzteren Merkmale auch nicht zu, so waren nur Kolophonium oder Terpentin zugegen. Färbt sich der PAe.-Auszug mit Cu-Acetat nicht oder nur schwach grünlich, so können Storax, fette Öle, Tolubalsam, Benzoë- oder Gurjunbalsam vorhanden sein. Man prüft dann folgendermafsen weiter. Bromchlf. giebt eine blauviolette Mischung, $Ca(OH)_2$ eine

weiche Masse und 80%ige Essigs., Ölabscheidung — Gurjunbalsam. Bromchl. gi… keine Färbung, $Ca(OH)_2$ eine weiche Masse, 80%ige Essigs. Ölabscheidung, so … Ricinusöl vorhanden, wenn der Rückstand der PAe.-Lsg. in 90%igem A. l. ist, f… Öle, wenn er unl. ist. Giebt bei Abwesenheit der Bromchloroformfärbung Ca… eine feste Masse und 80%ige Essigs. eine nur schwach trübe Lsg., so war … zugegen, wenn der PAe.-Rückstand sich mit Salpeters., D. 1,38, schön blaugrün f… Tolubalsam oder Benzoë. Für eine rasche Prüfung auf Echtheit genügt folgen… 1. Der Balsam darf, mit ½ Vol. $Ca(OH)_2$ eine halbe Stunde auf dem Wasserb… erwärmt, keine feste M., 2. mit 80%iger Essigs. höchstens eine schwache Trü… geben. 3. Der PA.-Auszug darf mit Cu-Acetatlsg. sich nicht grün färben. 4. D… Verdunstungsrückstand mit Salzs., D. 1,19, übergossen, sich nicht färben. (Pha… Z. f. Rufsland **22**. 369—73. 385—89. 401—4.) MUHLERT.

H. Wefers Bettink, *Harn im Trinkwasser*. Zum Nachweis der Verunreinig… von Trinkwasser durch Harn bedient sich Verfasser der von GRIESS (88. … vorgeschlagenen p-Diazobenzolsulfosäure. Dieselbe giebt bei Anwesenheit … $^1/_{5000}$ Menschenharn und von $^1/_{50000}$ Pferdeharn eine deutliche gelborange Färb… Es ist bisher nicht bekannt, welcher Bestandteil des Harnes die Rk. hervor… Harns., Hippurs., Skatol und die sonst bekannten Bestandteile des Harns geben … selben nicht. Wahrscheinlich sind irgendwelche phenolartige Stoffe die Ursache … Färbung. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 195—98.) MUHLERT.

Fritz Schenck, *Über Bestimmung und Umsetzung des Blutzuckers*. S… hat mit der Methode des Vfs. zur Bestimmung des Blutzuckers wenig gute Resul… erreicht, nach der vorliegenden Arbeit deshalb, weil er sich nicht genau an die … Vf. gegebenen Vorschriften gehalten hat. Statt, wie Vf. früher angegeben hat, … Ausfällung des Eiweifses Kaliumquecksilberjodid und HCl zu benutzen, kann … auch Sublimat verwenden. 50 ccm Blut werden mit W. auf 100 ccm aufgefüllt. … Lsg. mit 100 ccm 2%ig. HCl und dann mit 100 ccm 5%ig. Sublimatlsg. ver… Nach dem Abfiltrieren wird durch das Filtrat H_2S 10 Minuten lang geleitet, aber… filtriert, und aus dem Filtrat H_2S durch einen Luftstrom vertrieben. Dann neu… lisiert eingedampft (auf 100 ccm) und nach KNAPP titriert. Vf. wendet sich g… die Ansicht von LÉPINE, welcher den Zuckerverlusten des alkal. Blutes physiologi… Bedeutung zuschreibt. (PFLÜGER's Arch. **55**. 203—11. Heft 4 u. 5. Physiolog. … Würzburg.) FROMM.

J. Klein, *Die Brauchbarkeit einiger neuer Milchfettbestimmungsverfahren*. D… Methoden sind teils wie die von RÖSE, GOTTLIEB, SCHMIDT und PINETTE für … Laboratoriumspraxis, teils wie die SOXHLET'sche und das Laktokritverfahren und … Methoden von THÖRNER, BABCOCK und GERBER für die gewöhnliche Molkereip… bestimmt. Die neuesten gewichtsanalytischen Verfahren sind darauf gerichtet, … Extraktion des Fettes nicht aus der eingetrockneten, sondern aus der noch flü… Milch zu bewirken, wodurch Zeit gespart und die Gefahr einer unvollstän… Extraktion vollständig ausgeschlossen wird. Nach den bisherigen Erfahrungen er… sich das GOTTLIEB'sche Verf. als das genaueste und bequemste, so dafs es zur … wichtsanalytischen Fettbestimmung von dem Vf. jetzt fast ausschliefslich ange… wird. Unter den für die Praxis bestimmten Methoden sind die SOXHLET'sche … das Laktokritverfahren als zuverlässig erprobt, jedoch stellen beide nicht g… Anforderungen an das Geschick des Laien, und aufserdem ist das SOXHLET'… Verf. zeitraubend und das Laktokritverfahren wegen des hohen Preises des App… zu teuer. Vf. hat das THÖRNER'sche Verf., das auf der direkten Abmessung … aus der Milch abgeschiedenen Fettsäuren beruht, einer näheren Prüfung unter… ohne indes bis dahin zu einem Abschlufs gelangt zu sein. (Ber. über die Thätig… des Milchwirtsch. Inst. zu Proskau 1893. 9—12.) SACHSE.

J. Klein, *Fettbestimmung in saurer und geronnener Milch.* Veranlassung zu dieser Unters. war der Umstand, dafs die von auswärts eingesandten Milchproben im Sommer fast stets im geronnenen oder doch schon im sauren Zustand anlangten. Bei dem SOXHLET'schen Verf. hält es sehr schwer, sobald fettarme, z. B. Zentrifugenmilch zur Unters. gelangt, die Ätherfettlsg. in der nötigen Menge zu gewinnen. Desgleichen ist nach dem ADAMS'schen Verf. bei sehr fettarmer Milch eine vollständige Extraktion schwer zu erreichen, wozu dann noch bei saurer Milch als Fehlerquelle die Löslichkeit der Milchsäure in Ä., oder wenn die Säure durch einen Überschufs von Alkalien abgestumpft wird, die Gefahr der Verseifung des Milchfettes beim Eintrocknen mit in Betracht kommt. Es wurden aus diesen Gründen auch einige von den schon erwähnten neuesten gewichtsanalytischen Verfahren, nämlich das von GOTTLIEB und SCHMIDT und von VIZERN auf ihre Brauchbarkeit für saure, bez. geronnene Milch geprüft. Das Ergebnis fiel auch hier wieder zu Gunsten des GOTTLIEB'schen Verf. aus, das mit der Modifikation, dafs die geronnene Milch vor der Extraktion mit Kalilauge verflüssigt wurde, vollständig genaue Resultate gab. (Ber. über die Thätigkeit des Milchwirtsch. Inst. zu Proskau 1893. 12—13.) SACHSSE.

H. Wefers Bettink und **F. C. van Embden**, *Untersuchungen von Schriftverfälschung.* Es handelte sich um Unters. eines Schriftstückes, aus welchem wahrscheinlich ein mit Tinte geschriebenes Urteil entfernt war. Die zum Schreiben gebrauchte Tinte enthielt irgend einen Anilinfarbstoff und Eisen. Die Schriftzüge waren wahrscheinlich durch irgend ein chlorhaltiges Bleichmittel entfernt, denn wenn man die verdächtigen Stellen mit einem nassen Pinsel bestrich und denselben nachher in eine Silberlsg. tauchte, so wurde dieselbe getrübt, eine Wirkung, welche durc die übrigen Stellen des Papiers nicht hervorgerufen wurde. Es gelang schliefslich auch, die entfernten Schriftzüge wieder sichtbar zu machen, indem man das Papier auf der Rückseite mit einer 2%igen Auflsg. von Tannin in A. bestrich. Die Spuren von Eisen, die durch die Schrift tiefer in das Papier eingedrungen und durch das Abwaschen nicht entfernt waren, genügten, um die Schrift wieder einigermafsen lesbar zu machen. Wenn man die rechte Seite mit empfindlichen Eisenreagenzien bestrich, wurde alles so stark gefärbt, dafs die Lesbarkeit dadurch zu stark beeinträchtigt wurde. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 206—10. Utrecht.) MUHLERT.

Technische Chemie.

W. Borchers, *Die direkte electrolytische Verarbeitung von Erzen und Hüttenprodukten.* Die Hauptschwierigkeiten, die sich der direkten Gewinnung von Metallen aus ihren Verbb. oder Legierungen auf elektrolytischem Wege entgegensetzen, bestehen in der Bildung einer Schicht der nicht in Lsg. gehenden Bestandteile der Anode. Diese Schicht vermehrt den Leitungswiderstand und giebt Veranlassung zur Bildung von Kurzschlüssen. Durch mechanische Mittel läfst sich die unl. Schicht nicht abtrennen, ohne dafs die Platte zertrümmert oder das Metall, welches in Lsg. gehen soll, von den abfallenden Stücken eingeschlossen wird, so dafs ein Rückstand bleibt, dessen Verarbeitung nicht geringere Schwierigkeiten verursacht, als wenn man gar nicht elektrolysiert hätte. Die einzige Möglichkeit der direkten elektrolytischen Verarbeitung solcher Prodd. liegt in der Verwendung mehr oder weniger grob gekörnten Materials. Damit mufs eine mechanische Trennung der festen Rückstände der Elektrolyse unter einander und von der zu elektrolysierenden Substanz nach den Prinzipien der bergmännischen Aufbereitung von Erzen und Kohlen Hand in Hand gehen. Der Vf. schlägt für diesen Zweck die Anwendung von Spitzkästen mit aufsteigendem Flüssigkeitsstrom, von Spitzlutten mit zuerst absteigendem, dann, verstärkt durch einen Hilfsstrom, aufsteigendem Flüssigkeitsstrom u. von Setzmaschinen

vor. In solchen Apparaten wird der Elektrolyt in Bewegung erhalten; dadurch werden die festen auf der Anode bleibenden Rückstände abgespült und nach der Gleichfälligkeit sortiert. Die gekörnte Anodensubstanz befindet sich in Körben, und die Stromzuleitung erfolgt durch Stäbe, die aus der Anodensubstanz bestehen. Um einer möglichst niedrigen, zum Teil auf den Wandungen des Korbes ruhenden Schicht von Anodenmasse, die hierbei nur eine geringe Zertrümmerung u. Pressung erfährt, eine zur Verminderung des Widerstandes möglichst grofse Kathodenfläche entgegenzusetzen, wird diese in Form eines rotierenden Cylinders verwandt. — Ein Teil der vorgeschlagenen Apparate, die durch zahlreiche Abbildungen erläutert werden, hat sich dem Vf. schon bei Versa. gröfseren Mafsstabes bewährt. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **52**. 251—53. u. 269—71. 28/7. u. 11/8. Duisburg.) BODLÄNDER.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* Die Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER bringen folgende neue Farbstoffe in den Handel: *Benzol BX*, direkt ziehend auf Baumwolle, sehr widerstandsfähig gegen SS. und Alkk. *Neu-Solidblau F* und *H* sind basische Farbstoffe von indigoartigen Tönen, für Baumwolldruck bestimmt. *Säure-Solidblau B* u. *F* sind gut egalisierende und ziemlich walkechte Wollfarbstoffe. *Sulfon-Cyanin 3R.* zeichnet sich dadurch aus, dafs seine Nuance durch Chrom nicht verändert wird. *Himmelblau B* ist ein Farbstoff für chromierte Wolle. *Ponceau 10R.B* der A.-G. f. Anilinfabrikation Berlin ist ein neuer karmoisinroter Azofarbstoff für Wolle. Die Nuance wird durch Spuren von Kupfer bläulicher und dunkler. LEONHARDT & Co. bringen *Mikadogoldgelb*, einen gegen Säuren, Alkk. und Atmosphärilien sehr widerstandsfähigen Farbstoff in den Handel. *Akridinorange* ist für tannierte Baumwolle bestimmt und ist seifen- u. walkecht. *Pyronin* liefert ein schönes Rosa. *Metamingrau* ist ein direkt ziehender Baumwollfarbstoff. *Kresylblau und -violett* derselben Firma liefern dem Methylenblau ähnliche Nuancen, aber lebhafter. Baumwolle und Leinen werden zuvor mit Tanninbrechweinstein gebeizt, Jute wird ohne Beize gefärbt. Ähnlich wird *Cupriblau* angewandt. Dasselbe besitzt eine grünliche Nuance und ist beständig gegen SS. u. Alkk., besonders aber gegen den Einfluſs des Lichtes. Zum Schluſs giebt Vf. eine Tabelle über Rkk. der aufgeführten Farbstoffe. (Mon. scient. [3.] **7**. 608—12.) MUHLERT.

Siedler, *Veränderung der Eisenwässer.* Nach TOLOMEI (**93**. I. 749) beruht die Ausfällung des als Ferrocarbonats gelösten Eisens in den in Flaschen aufbewahrten Eisenwässern auf der Anwesenheit von WINOGRADSKY's Eisenbakterien. Vf. sieht den Hauptgrund einfach in der Anwesenheit freien Sauerstoffs, die Bakterien sind eine sekundäre Erscheinung, hervorgerufen durch den Zutritt von O, da bei Anärobiose schwerlich eine üppige Entwicklung von eisenspeichernden Bakterienkolonien stattfinden wird. Übrigens können auch Reduktionsvorgänge zur Ausscheidung des Eisens Anlafs geben u. zur Bildung von Schwefeleisen führen. (Apoth.-Ztg. **8**. 857—58. 26/7.) SACHSSE.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung basischer Disulfidverbindungen (Thiurete) und von Salzen derselben aus Alkyldithiobiureten.* Die nach der allgemeinen Formel:

$$R.NH.CS.NH.CS.NH_2 \quad \text{oder} \quad RN : C(SH).NH.C(SH) : NH$$

zusammengesetzten Alkyldithiobiurete, wie Phenyl-, o-Tolyl- oder m-Xylyldithiobiuret, liefern bei der Behandlung mit oxydierenden Mitteln (wie Jod, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und verd. Salzsäure, Ferricyankalium etc.) um zwei Wasserstoffatome

ärmere basische Verbb., Thiurete genannt: $\begin{matrix} S.C{=}NR \\ | \quad >NH \\ S.C{=}NH \end{matrix}$. Falls bei der Oxydation Säuren verwendet werden, so entstehen zunächst je nach der Natur des benutzten Lösungsmittels alkohol- oder wasserhaltige Salze (z. B. das mit A. krystallisierende jodwasserstoffsaure Thiuret, $C_8H_7N_3S_2.HJ + C_2H_5OH$), aus deren Lsgg. mit verd. Alkali die freien Basen abgeschieden werden können. Diese zersetzen sich bereits beim Kochen ihrer alkoh. Lsgg. unter Abgabe von Schwefel u. liefern mit Säuren die entsprechenden Salze. Das wasser- und alkoholfreie Thiuret (aus Phenyldithiobiuret dargestellt) schmilzt bei 146° u. Zers., das p-Methylthiuret (aus p-Tolyldithiobiuret) bei 101°, das o-Methylthiuret (aus o-Tolyldithiobiuret) bei 87° und das Dimethylthiuret (aus Xylyldithiobiuret) bei 99°. Die Thiurete und deren Salze, so das salzsaure, jodwasserstoffsaure, borsaure, p-phenolsulfosaure, salicylsaure und das o-kresotinsaure Salz sollen als Desinfizienzien therapeutische Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 589. DRP. 68 697. 14/6. 92.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung neuer Alizarinfarbstoffe.* Ersetzt man in dem Verfahren des Hauptpatentes das dort angewendete Alizarinbordeaux durch das Dichloranthracen vom F. 209° oder durch das Dibromanthracen vom F. 221°, so gelangt man zu Anthrachinonabkömmlingen, welche ganz ähnliche Eigenschaften, wie das Hexaoxyanthrachinon des Hauptpatentes besitzen. Auch hier entstehen zunächst Schwefelsäureäther, die beim Erhitzen mit Säuren verseift werden. Die Prodd. färben mit Thonerde gebeizte Wolle rotviolett, chromgebeizte Wolle violettblau. (Patentbl. **14**. 626. DRP. 68 775. 27/11. 90. — IV. Zus.-Pat. zu 64 418. 4/10. 90.; C. **92**. II. 1087 u. III. Zus.-Pat. zu 65 453.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd.* Beim Eintragen von 3 Mol. Brom in die wss. Lsg. von 1 Mol. m-Oxybenzaldehyd scheidet sich Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd aus. Der Körper bildet, aus A. umkrystallisiert, bei 118° schmelzende, glänzende Nadeln, die sich in Disulfit und unter CO_2-Entwicklung in Soda lösen. Chlorcalcium und Chlorbarium erzeugen in der neutralen Lsg. des Natronsalzes gelb gefärbte Ndd., aus denen Säuren den Aldehyd wieder unverändert abscheiden. Der neue Aldehyd soll zur Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen dienen. (Patentbl. **14**. 594. DRP. 68 583. 15/10. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung eines blauen Farbstoffes durch Kondensation von β-Amidoalizarin mit Formaldehyd.* Wird an Stelle von Acrolein oder Acetaldehyd in dem Verfahren des Hauptpatentes Formaldehyd mit β-Amidoalizarin kondensiert, so entsteht ein blauer Farbstoff, dessen mineralsaure Salze durch viel W. zerlegt werden. Die Kondensation geschieht in alkoh. Lsg. mittels Schwefelsäure, Salzsäure oder entwässerter Oxalsäure. Der Farbstoff ist in heifsem W. l. (Patentbl. **14**. 594. DRP. 68 649. 23/5. 91. — Zus.-Pat. zu 62 703. 14/1. 91.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung benzylierter Diamidodiphenylmethanbasen.* Durch längeres Erhitzen von Tetramethyl- (bezw. äthyl-) Diamidodiphenylmethan mit Benzylchlorid können successive die Alkylgruppen durch den Benzylrest ersetzt werden. Als besonders wertvoll haben sich bis jetzt diejenigen Basen mit ein und zwei Benzylgruppen erwiesen. Das Dimethyldibenzyldiamidodiphenylmethan ist ein zähes Harz, das sich in Bzl. leicht l., schwerer in Lg., fast gar nicht in A. Heifse Salzsäure l. die Base mit gelber Farbe. Ein ganz ähnliches Prod. entsteht bei Anwendung von 1 Mol. Benzylchlorid; jedoch ist diese Base etwas leichter flüssig. Die Verbb. lassen sich leicht sulfurieren und finden zur Farbstoffdarstellung Verwendung. (Patentbl. **14**. 594. DRP. 68 665. 23/7. 92.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung der Disulfitverbindungen des Methylen-p-amidophenols und Methylen-p-amido-o-kresols.* p-Amidophenol wird in verd. alkal. Lsg. mit einer 40%ig. Formaldehydlsg. versetzt, wodurch sich das in W. ll. Natriumsalz des Methylen-p-amidophenols, $C_6H_4{<}\overset{OH(1)}{N{=}CH_2(4)}$ bildet.

Die durch Kohlensäure oder Natriumcarbonat abgeschiedene freie Methylenverb. ist unl. in Ä., Bzl. und W. und reduziert Silbersalze momentan. Da sie sehr unbe-

ständig ist, wird sie durch Zusammenreiben mit einer 40%ig. Alkalidisulfitlsg. in die beständige und gut krystallisierende Disulfitverb. $C_6H_4<^{OH(1)}_{N=CH_2(4)}.NaHSO_3$ übergeführt. Die Disulfitverb. des Methylen-p-amido-o-kresols wird in derselben Weise hergestellt. Beide dienen in alkal. Lsg. zum Entwickeln photographischer Bilder. (Patentbl. **14**. 589. DRP. 68 707. 19/8. 92.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung der o-Toluolsulfosäure, bezw. deren Alkalisalze.* Die sulfosauren Salze der p-Tolylhydrazin-o-sulfosäure, welche bei der Reduktion der p-Diazotoluol-o-sulfosäure mit den Disulfiten der Alkalien und der alkal. Erden erhalten werden, werden mit verd. Alkalilauge oder mit Barythydrat so lange erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3(1)\\SO_3Na(2)\\NH-NHSO_3Na(4)\end{cases} + NaOH = C_6H_3\begin{cases}CH_3(1)\\SO_3Na(2)\\H(4)\end{cases} + N_2 + H_2O + Na_2SO_3.$$

Da auf diese Weise die o-Toluolsulfosäure frei von der isomeren Paraverbindung erhalten wird, so ist vorstehende Methode besonders geeignet für die Fabrikation von Saccharin. (Patentbl. **14**. 589. DRP. 68 708. 19/8. 92.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* In ähnlicher Weise, wie die Dialkyl-m-amidokresole liefern auch die dialkylierten m-Amidophenole mit Chinonchlorimid oder Nitrosoderivaten tertiärer, aromatischer Amine blaue, basische Farbstoffe. Daneben bilden sich blaugraue Nebenprodukte, deren Menge mit der des angewendeten Nitrosokörpers zunimmt, u. welche entweder durch systematisches Lösen des Reaktionsprod. in W. oder durch Fällung der angesäuerten wss. Lsg. mit Natriumacetat, Soda u. dgl. abgeschieden werden können. Zur Darst. der Farbstoffe werden die Komponenten in molekularem Verhältnis in alkoh. Lsg. erwärmt, und aus der mit W. verd. Fl. nach dem Abdestillieren des A. die Prodd. mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. (Patentbl. **14**. 593. DRP. 68 557. 25/10. 90. — III. Zus.-Pat. zu 62 367. 27/8. 90.; C. **92**. II. 384. und II. Zus.-Pat. zu 68 558 nachstehend.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* Statt der im Hauptpatent verwendeten Nitrosoderivate tertiärer, aromatischer Amine lassen sich auch solche sekundärer Amine bei diesem Verf. verwenden, z. B. Nitrosomethyl-, bezw. -äthylanilin, Nitrosomethyl-, bezw. -äthyl-o-toluidin, p-Nitrosodiphenylamin und p-Nitrosobenzylanilin.

Die nach dem Verf. des Hauptpatentes damit hergestellten Farbstoffe l. sich in W. und in Spiritus mit blauer Farbe auf und färben tannierte Baumwolle, sowie Seide und Wolle in grünblauen Tönen. (Patentbl. **14**. 593. DRP. 68 558. 8/3. 91. — II. Zus.-Pat. zu 62 367. 27/8. 90.; C. **92**. II. 384. und I. Zus.-Pat. zu 63 238; C. **93**. I. 286.)

M. Becker, Berlin, *Darstellung eines Grundstoffes für Lacke und Anstriche.* Vegetabilisches Wachs, z. B. Carnaubawachs, wird in der Siedehitze in einer Boratlösung gelöst. Nach erfolgtem Eindampfen bis zur Sirupkonsistenz wird der betreffende Farbstoff zugesetzt. Der Lack ist wenig durchsichtig, aber sehr haltbar u. anhaftend, ohne klebrig zu sein. Er eignet sich zur Herstellung von Lederglanz, Fufsbodenlacken, Mattlacken u. dgl. (Patentbl. **14**. 648. DRP. 68 995. 26/6. 92.)

Haarmann & Reimer, Holzminden, *Darstellung von β-Cymidin aus den Oximen von Campherarten der Formel $C_{10}H_{16}O$, welche Methylketone sind.* Die aus den Campherarten von der Formel $C_{10}H_{16}O$, welche als Methylketone ermittelt worden sind (z. B. aus Reinfarn-, Absinth-, Salbei- u. Thujaöl), in üblicher Weise gewonnenen Oxime gehen bei der Einw. von verd. Mineralsäuren unter Abspaltung von W. in das bislang unbekannte β-Cymidin ($CH_3 : NH_2 : C_3H_7 = 1 : 2 : 4$) über, welches beim Austausch der Amido- gegen die Hydroxylgruppe Carvacrol liefert. Das β-Cymidin siedet unter 15 mm Druck bei 118—121° und stellt ein schwach gelb gefärbtes, in der Kälte nicht erstarrendes Öl dar; es soll zu pharmazeutischen Zwecken verwendet werden. (Patentbl. **14**. 743. DRP. 69 327. 9/11. 92.)

Schlufs der Redaktion: den 22. Aug. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. **No. 11.** **13. September.**

Apparate.

C. Bigot, *Über einen Regenerativgasofen* (Fig. 59). Das Gas tritt seitlich ein durch eine Reihe, mit Hahn versehener Bunsenbrenner *B*. Die Flamme streicht zwischen der Wand *C* und der beweglichen Muffel *F* durch und geht in das zentrale Rohr *G*, welches mit einem gut ziehenden Schornstein kommuniziert. Das Rohr *G* ist von einem weiteren Rohr *H* umgeben, welches an seinem Ende eine regulierbare

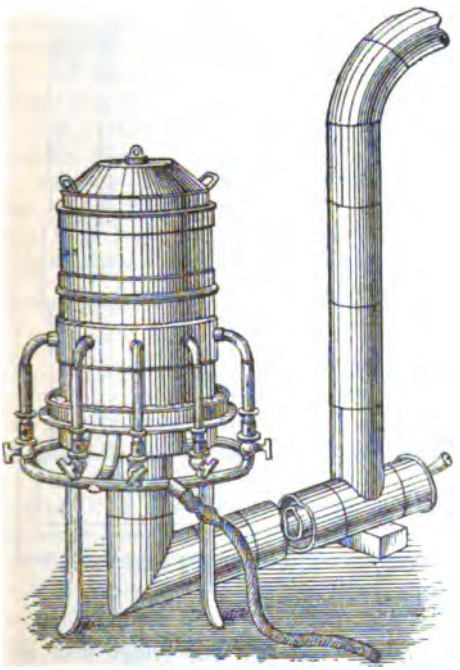


Fig. 59.

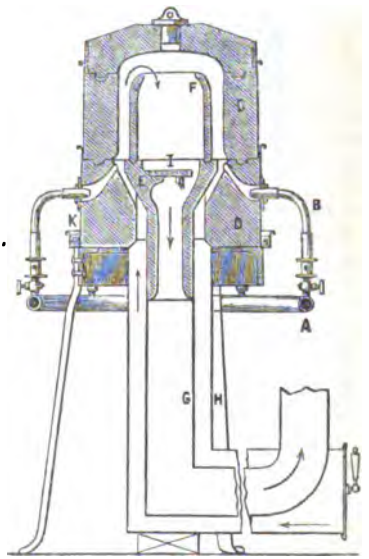


Fig. 60.

Luftklappe hat. Die dort eintretende Luft wird durch das innere Rohr erwärmt u. gelangt so in den Ofen an der Stelle, wo das Gas sich entzündet. *D* bildet die Basis des Ofens, *E* trägt die Vorrichtung *I* zur Aufnahme von Tiegeln etc. Die einzelnen Teile des Ofens sind durch Sandverschlüsse mit einander verbunden. Die Muffel *F* hat 18 cm Durchmesser und 27 cm Höhe. Vermöge der Regulierungsvorrichtungen kann man beliebig in oxydierender oder in reduzierender Flamme erhitzen. Nach 3 Stdn. erreicht man die zum Brennen von Sèvresporzellan nötige Temperatur und nach 5 Stunden eine Temperatur, die von anderen Gasöfen ohne Preſsluft nicht erreicht wird. (Mon. scient. [4.] **7**. 519—20.) MUHLERT.

Baas, *Vereinfachung und Verallgemeinerung des Perforierapparates.* Vf. hat den von GUNNING beschriebenen Apparat von VAN LEDDEN HULSEBOSCH (**93**. I. 664) für höher sd. Extraktionsflüssigkeiten, sowie für solche, die schwerer wie W. sind (z. B. Chlf.) modifiziert. Die in der Fig. 61 nach aufwärts gerichteten Pfeile zeigen den Weg an, welchen die Dämpfe des Extraktionsmittels nehmen, um in das Rohr *a* zu gelangen und von da im flüssigen Zustande in die untersten Schichten der zu extrahierenden Fl. geführt zu werden. Ist das Niveau hoch genug gestiegen, so fließt das Extraktionsmittel wieder in den Kolben ab. Noch einfacher gestaltet sich nach BOSMAN die Einrichtung, sobald man die aus dem Kühlgefäß herabfallenden Tropfen in einem Trichterchen auffängt, das in dem Hauptgefäß angebracht ist, und durch eine Glasröhre die Fl. bis auf den Boden führt.

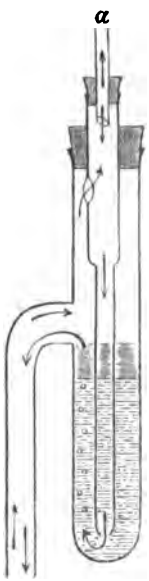


Fig. 61.

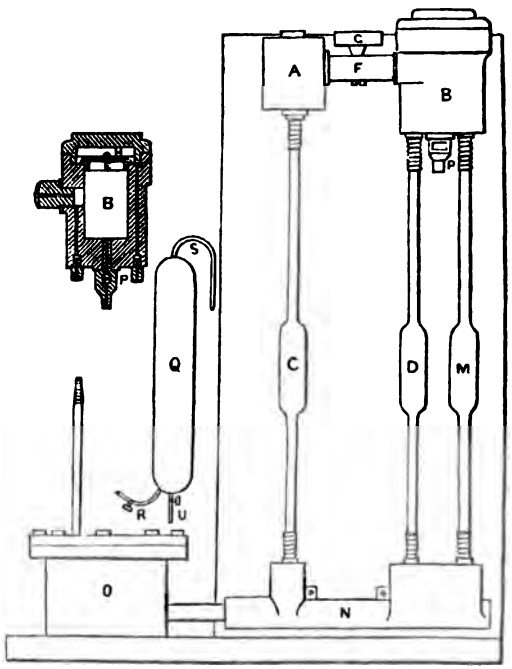


Fig. 62.

Bei Anwendung von Chlf. und anderen spez. schwereren Fll. bringt man eine unten und oben offene Glasröhre an, deren Durchmesser etwas kleiner, als die des Hauptgefäßes ist, mit unten etwas eingekerbtem Rand und von solcher Länge, daß sie in dem Hauptgefäß um 1—2 cm über die Abflußöffnung hinausragt. In das Gefäß gießt man so viel Chlf., daß der Fuß der lose hineingesetzten inneren Röhre wenigstens einige Zentimeter in dasselbe hineintaucht. Auf das Chlf. wird nun in die Innenröhre die zu perforierende Fl. gegossen. Das Hauptgefäß u. der Kühler sind so mit einander verbunden, daß das herabtropfende Chlf. in die Innenröhre fällt, von da die wss. Fl. durchdringt, um sodann seinen Weg zwischen der Innen- u. Außenröhre nach dem Verdampfgefäß zurück zu nehmen. (Pharm. Weekbl. 1893. Nr. 9; Pharm. Ztg. **38**. 426. 8/7. Amsterdam.) PROSKAUER.

J. E. Myers, *Über ein neues Volumenometer* (Fig. 62). Der Apparat beruht

auf einer Anwendung des Prinzips von Boyle. Wird die in den Gefäfsen A und B enthaltene, unter atmosphärischem Druck stehende Luft dadurch komprimiert, dafs die in C und D befindliche Luft durch Quecksilber verdrängt und nach A und B gepreſst wird, so mufs, wenn der Druck in beiden Gefäfsen gleich ist, das Verhältnis der Volume bestehen $A : B = C : D$. Um gleichen Druck in A und B herzustellen, füllt man zu Beginn des Versuches in B Quecksilber im Überschufs ein; pumpt man nun vermittels der Druckpumpe O Quecksilber in das mit C und D kommunizierende Rohr N, so steigt das Quecksilber in D weniger hoch als in C, und durch Abfliefsen von Quecksilber bei P kann man das Quecksilber in D zum Steigen bringen, bis es in den kapillaren Teilen von C u. D über den Erweiterungen gleich hoch steht. Bedingung der Relation $A : B = C : D$ ist, dafs beide Gefäfse vor der Einw. des Quecksilberdruckes unter gleichem Drucke stehen. Dies wird durch eine Durchbohrung des Deckels von B und durch das Verbindungsrohr F bewirkt, dessen Hahn G vor der Einw. des Druckes geöffnet wird. A und B stehen jetzt unter gleichem atmosphärischen Druck, und vor dem Emporpressen des Quecksilbers wird die Durchbohrung des Deckels von B und der Hahn G geschlossen.

Nachdem B adjustiert ist, bringt man in dasselbe den Körper, dessen D. zu bestimmen ist, in abgewogener Menge. Preſst man wieder Quecksilber in die Höhe, so wird dasselbe in D nicht so hoch steigen wie in C, weil das Luftvolum jetzt geringer ist als im Vorversuch und deshalb bei gleichem Druck nur um ein kleineres Volum verringert werden kann. Man mufs, um das Quecksilber in D wieder auf dieselbe Höhe zu bringen, wie in C und wie im Vorversuch, wieder Quecksilber bei P abfliefsen lassen. Dessen Gewicht und daraus dessen Volum wird bestimmt. Ist der Rauminhalt von B nach der Einstellung ohne den fremden Körper $= v$ und von $B + D = (n + 1)v$, x das Volum des eingeführten Stoffes, dx das Volum des abgelassenen Quecksilbers, so wird das ursprüngliche Volum $(n + 1)v$ nach der Kompression $\frac{(n+1)v - x}{n+1}$. Dasselbe Volum ist aber auch gleich $v - x + dv$, also ist:

$$x = \frac{(n+1)}{n} dv.$$

Der Wert $(n + 1)/n$ ist für den Apparat konstant und wird durch Einführung einer gewogenen Menge Quecksilber ein für allemal bestimmt.

Das Gefäfs B ist, wie die seitliche Zeichnung zeigt, durch den aufgeschraubten Deckel E in eine untere Kammer B und eine obere H geteilt. Nur die untere Kammer kommt für die Messungen in Betracht; die obere steht mit der Pipette M in Verbindung, die gleichfalls von N aus mit Quecksilber gefüllt wird und solche Abmessungen besitzt, dafs der Druck über u. unter dem Deckel E annähernd gleich ist. Hierdurch wird der dichte Abschlufs von B erleichtert. Das Gefäfs Q dient dazu, mittels des Wasserleitungsdruckes das Quecksilber in die Höhe zu treiben. Der Druck in A und B erreicht etwa zwei Atmosphären. Das Rohr R wird mit der Leitung verbunden, S mit dem Reservoir O; durch zeitweilige Öffnung des Hahnes U kann der Druck etwas vermindert werden. — Die Bestimmungen des Volums verschiedener Substanzen zeigten mittlere Abweichungen von 0,0009—0,003 ccm. D. von Kupfervitriol ergab sich zu 2,284. (London. Physical Society [23/6.*]; Philos. Mag. [5.] **36**. 195—98.) BODLÄNDER.

F. Sartorius, *Neue hydrostatische Wage und einige Hilfsmittel zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten und festen Körpern.* Die Hauptänderung in der Fig. 64 gezeichneten hydrostatischen Wage gegenüber den älteren Wagen besteht in der Anbringung seitlicher vergoldeter Stahlcylinder mit fein ausgeschliffenen gehärteten Schneiden, auf welche die Laufgewichte mittels stählerner harter Häkchen

gehängt werden. Hierdurch wird die Veränderlichkeit des Ansatzortes der Reiter wegen Abnützung der Angriffsstellen ausgeschlossen. Das Gegengewicht am linken Ende des Balkens hat eine Vorrichtung zur Regulierung des Schwerpunktes, wodurch jede Wage auf die höchste Empfindlichkeit gebracht werden kann. Die *Senkkörper* haben genau 10 ccm Inhalt, u. es paſst demnach jeder Senkkörper zu jedem Gewicht und jeder Wage, wodurch die einzelnen Teile des Instrumentes leicht ausgewechselt werden können. Auch ist eine Prüfung der Gewichte leicht auszuführen. Das *Thermometer* befindet sich nicht im Senkkörper, sondern wird, wie in Figur 64, seitlich in das die Fl. enthaltende Glas eingehängt. Hierdurch wird es möglich, dem Thermometer gröſsere Empfindlichkeit u. eine aus der Fl. herausreichende Skala zu geben, die es gestattet, die Temperatur farbiger und undurchsichtiger Fll. abzulesen.

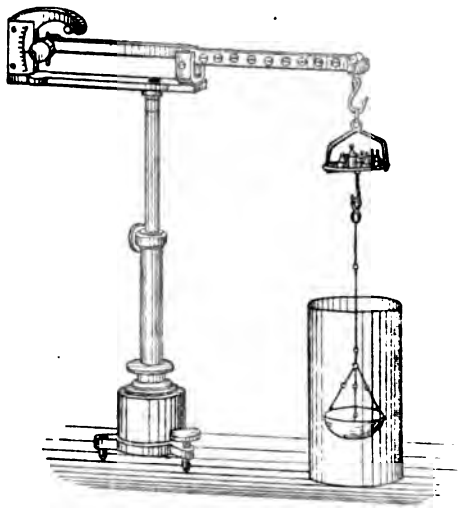


Fig. 63.

Ähnlich eingerichtet ist die Wage Fig. 63, mittels welcher das absolute und spez. Gewicht fester Körper unter Anwendung von Analysengewichten bestimmt werden kann. In Luft steht die Wage im Gleichgewicht, wenn auf das Schälchen 20 g in Analysengewichten gesetzt sind, und durch Substitution kann man das Gewicht eines in den Korb gebrachten festen Körpers sowohl in Luft als in einer beliebigen Fl. bestimmen. (Chem.-Ztg. 17. 1134. 9/8.)

BODLÄNDER.

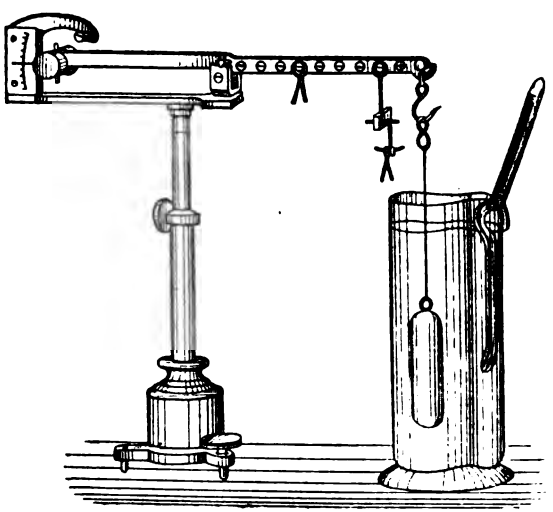


Fig. 64.

P. Schoop, *Herstellung eines gallertartigen Elektrolyts für Akkumulatoren.* Ähnlich wie das bereits bei den Trockenelementen der Fall ist, werden auch, der Bequemlichkeit beim Transport wegen, jetzt Akkumulatoren mittels gallertartiger Elektrolyten hergestellt. Für einen solchen giebt Verfasser nachstehende Vorschrift. Man braucht dazu

1. verd. (natürlich arsenfreie) Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,22; 2. verd., kieselsaures Natron vom spez. Gew. 1,2 u. 3. Asbest Fibre. Die Schwefelsäure muſs auch frei sein von Arsenik, Antimon, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure. Desgl. soll die Wasserglaslsg. frei von Chloriden sein. Die Asbestfibre wird erhalten durch 2stünd. Kochen von Asbestpappe mit verd. Schwefelsäure 1,1 spez. Gewicht. Die Pappe zerfällt dadurch in einen feinen gleichmäſsigen Brei, der Brei wird dann abgepreſst, gewaschen u. ausgedrückt.

18 l der verd. Schwefelsäure werden nun in ein Gefäſs aus Glas oder Ebonit gegeben, dazu 450 g Asbestfibre als feuchte abgepreſste M., die ca. $^1/_2$—$^1/_3$ ihres Gewichts W. enthält, beides vermischt, dann rasch $4^1/_2$ l Wasserglas hinzugefügt u. gut umgerührt. Die Mischung ist jetzt flüssig, erst nach einiger Zeit u. öfterem Rühren wird die M. gallertartig. Erst dann wird die Gallerte in die Zellen gefüllt, welche vorher mit verd. Schwefelsäure gefüllt und dann wieder geleert wurden. Nach einiger Zeit wird die Mischung steif und ist nicht länger flüssig, so daſs man die Zelle umkehren kann, ohne daſs etwas herausfällt. Beim Laden der Zellen wird man bemerken, daſs sich etwas Säure auf der Oberfläche der Gallerte bildet. Während der Dauer der Entladung verschwindet dieselbe und wird von den Platten aufgenommen. Um die Gallerte elastisch u. unverändert zu erhalten, muſs man dafür sorgen, daſs dieselbe beständig auf ihrer Oberfläche mit einer dünnen Säureschicht bedeckt ist. Würde diese Vorsicht nicht beachtet, so würde diese Gallerte bei der Überladung der Zellen des Wassers beraubt werden, austrocknen und zusammenschrumpfen, daraus würde eine Zunahme des inneren Widerstandes u. eine Abnahme der Kapazität der Zellen resultieren. Der innere Widerstand der Zellen ist ca. doppelt so groſs, wie der der verd. Schwefelsäure (1,2 spez. Gew.), dieser Unterschied ist für die meisten Fälle ohne jede Bedeutung. Bei solchen Gallertzellen kommt ein Kurzschluſs nicht vor. (The Elektrical Engineer; Bayr. Ind.-Gew.-Bl. **25**. 413—14. Ref. G. BUCHNER.)

ARENDT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Carrara, *Einfluſs der Halogene auf den optischen Wert der doppelten Bindungen.* (Gaz. chim. ital. **23**. II. 1—8. — C. **93**. II. 134.) ARENDT.

F. Zecchini, *Anormale Zunahme des Brechungsvermögens der Anilinbasen.* Vf. findet, daſs das Brechungsvermögen des Stickstoffs im Diphenylamin ca. das Doppelte und im Triphenylamin ungefähr das Dreifache ist, wie im Anilin, und zwar sowohl nach der Formel n, wie nach der Formel n^2. Es ist dies das erste Beispiel für das gesetzmäſsige Anwachsen des Brechungsvermögens eines Elementes. Bei den Basen der fetten Reihe findet man diese Thatsache nicht, indes hat schon GLADSTONE bei der Unters. des Anilins, Methyl- u. Dimethylanilins beobachtet, daſs die atomistische Brechung des N ansteigt, wenn auch hier die Unterschiede nicht so groſs sind, wie in dem Falle des Vfs. Man kann sagen, daſs es sich hier um eine Steigerung des Brechungsvermögens handelt, die durch die Nachbarschaft der Phenylgruppen bedingt ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 491—94. [21/5.*].) SACHSSE.

Spencer Umfreville Pickering, *Eine Untersuchung der Eigenschaften einiger konzentrierter Lösungen.* Die Gefrierpunkte von Lgg. verschiedener Nichtelektrolyte von den geringsten bis zu den höchst erreichbaren Konzentrationen in W., Eg. und Bzl. wurden festgestellt, und die Einzelresultate werden mitgeteilt. Über den Verlauf der Kurven giebt die folgende Tabelle Aufschluſs:

Molekulardepression durch n Moleküle gelöster Substanz in 100 Mol. Lösungsmittel.

Substanz	n = 1	n = 5	n=10	n=50	n=100	n=300	n=1000	n=2000
			Lösungsmittel: Wasser.					
Methylalkohol . . .	1,05	1,05	1,05	1,03	0,825	—	—	—
Äthylalkohol	1,10	1,06	1,15	0,815	0,548	—.	—	—
Propylalkohol . . .	1,05	1,01	0,885	0,242	0,155	0,117	—	—
Pyridin	0,9	0,51	0,357	0,461	0,492	—	—	—
Diäthylamin	0,9	1,07	1,34	—	—	—	—	—
Essigsäure	1,04	0,944	0,865	0,52	—	—	—	—
Schwefelsäure . . .	2,15	3,12	5,55	—	—	—	—	—
Chlorcalcium	2,9	5,21	—	—	—	—	—	—
Calciumnitrat . . .	2,5	2,85	3,67	—	—	—	—	—
			Lösungsmittel: Benzol.					
Methylalkohol . . .	0,6	0,31	0,22	0,77	0,055	0,042	0,040	0,031
Äthylalkohol	0,6	0,333	0,223	0,100	0,076	0,067	0,044	0,038
Propylalkohol . . .	0,5	0,333	0,255	0,118	0,092	0,074	0,068	0,042
Pyridin	0,6	0,55	0,52	0,419	0,356	0,22	—	—
Diäthylamin	0,7	0,62	0,59	0,446	0,364	0,194	—	—
Äthyläther	0,7	0,65	0,62	0,470	0,393	0,237	—	—
Schwefelkohlenstoff .	0,6	0,63	0,60	0,429	0,333	0,187	0,079	—
Naphtalin	0,65	0,63	0,61	—	—	—	—	—
			Lösungsmittel: Essigsäure.					
Methylalkohol . . .	0,6	0,60	0,555	0,454	0,420	0,373	—	—
Äthylalkohol	0,6	0,56	0,54	0,450	0,381	0,276	—	—
Propylalkohol . . .	0,65	0,60	0,56	0,450	0,377	0,273	—	—
Äthyläther	0,6	0,57	0,56	0,457	0,365	0,220	—	—
Schwefelkohlenstoff .	0,54	0,466	0,402	0,168	—	—	—	—
Schwefelsäure . . .	0,5	0,45	0,395	—	—	—	—	—
Wasser	0,56	0,530	0,482	0,334	0,270	—	—	—
Essigsäureanhydrid .	0,6	0,56	0,53	0,377	0,289	0,179	0,043	—

Es wurden ferner noch Lgg. von Essigsäure in H_2SO_4 u. von Bzl. in Naphtalin untersucht.

Für die verdünntesten Lgg. ist die Molukardepression in Übereinstimmung mit den nach der Gleichung von VAN'T HOFF sich ergebenden Werten 1,05, 0,68 und 0,65 für W., Bzl. und Eg. Die Unregelmäßigkeit in der Abnahme der Molekulardepression bei steigender Konzentration der Nichtleiter tritt sowohl hervor, wenn man Lgg. derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln, als wenn man Lgg. verschiedener Substanzen in dem gleichen Lösungsmittel vergleicht. Es ergiebt sich daraus die Notwendigkeit, die Existenz von Verbb. von Lösungsmittel und gelöster Substanz anzunehmen. Die Verbb., welche sich aus den Knicken der Kurven ableiten lassen, entsprechen in weitaus den meisten Fällen einfachen Molekularverhältnissen. Das Molekularverhältnis von gelöster Substanz zu Lösungsmittel an den Knicken entspricht nahe den Werten: 1 : 11, 1 : 10, 1 : 8, 1 : 7, 1 : 6, 1 : 5, 1 : 4, 1 : 3, 1 : 2, 1 : 1, 3 : 2, 2 : 1 und 3 : 1. (J. Chem. Soc. London **63**. 998—1027.)

BODLÄNDER.

G. Magnanini und **T. Bentivoglio**, *Absorptionsspektren der Lösungen einiger Chromoxalate der blauen Reihe.* Vff. finden, daß die Chromoxalate dasselbe Absorptionsspektrum nicht allein in verd. Lsg. haben, wie die Hypothese von OSTWALD verlangt, sondern auch in konzentriertesten Lgg. Die Lichtabsorption dieser Salze ist von der elektrolytischen Dissociation absolut unabhängig. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. II. 17—23. [2/7.*].)

SACHSSE.

E. Molinari, *Stereochemie oder Motochemie.* Vf. versucht, diejenigen Erscheinungen, welche bisher durch die Hypothesen der Stereochemie, Tautomerie, physikal. Isomerie, Desmotropie, pseudo- u. labile Formen, Alloisomerie etc. gedeutet wurden, durch eine neue Hypothese zu erklären, welche die Möglichkeit von mehrerlei Arten von Bewegungen der Atome im Molekül annimmt. Die Hypothese wird an vielen Beispielen durchgeführt. (J. pr. Chem. **48**. 113—35. Mai. Lab. Landw. Hochsch. Mailand.) FROMM.

Anorganische Chemie.

Charlotte F. Roberts, *Über die Reduktion von Salpetersäure durch Ferrosalze.* Bei der Bestimmung der HNO_3 durch Messung des bei der Rk. mit Ferrosalzen erhaltenen Stickoxyds über Kalilauge erhält man immer zu niedrige Resultate, deren Ursachen die Verfasserin aufzuklären sich bemühte. Die Ggw. von Luft in dem Apparate, welche durch CO_2 nicht völlig verdrängt war, verursacht Verlust an Stickoxyd; das Volum des zu messenden Gases wird aber dadurch nur wenig beeinflufst. Zwar führt 1 Volum Sauerstoff 4 Volume NO in salpetrige Säure über, die von der Kalilauge absorbiert wird, aber an Stelle der 4 Volume NO treten 4 Volume Stickstoff, die in der Luft mit dem Sauerstoff vermischt waren. Anders verhält es sich dagegen, wenn in der Absorptionsflüssigkeit Luft gelöst ist, da deren Sauerstoff das Stickoxyd oxydiert, ohne dafs an dessen Stelle Stickstoff tritt.

Passiert das Gas, ehe es in die Mafsbürette tritt, Jodkalium, so wird, wenn Luft in dem Apparat vorhanden gewesen war, aus dem Stickstofftrioxyd Stickoxyd regeneriert, und um dessen Betrag steigt das Volum des Gases; bei Ggw. von geringen Mengen Luft wird aber der Fehler durch die Löslichkeit von Stickoxyd in Kalilauge ausgeglichen. Die Einschaltung von Jodkaliumlsg. empfiehlt sich, weil die bei unvollkommener Reduktion der HNO_3 durch Ferrosulfat entstehenden höheren Oxyde hierdurch in Stickoxyd übergeführt werden. Da das Stickoxyd in Kalilauge etwas l. ist, ist es gut, die Messung des Gases möglichst schnell vorzunehmen. Werden h. Lsgg. von Nitrat und Ferrosulfat in Rk. gebracht, so entstehen höhere Stickoxyde, die aber durch Jodkalium in Stickoxyd verwandelt werden. Die Resultate bleiben bei Einschaltung von Jodkalium genau, auch wenn das Ferrochlorid nur in geringem Überschufs zugegen ist. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **46**. 126—34. Yale. College.) BODLÄNDER.

Angelo Angeli, *Bildungsweise des Silbersalzes der Stickstoffwasserstoffsäure.* Bekanntlich können viele Substanzen, die die Amidgruppe enthalten, mit salpetriger Säure reagieren, wobei sie Diazoverbb. geben. Auch das Hydroxylamin giebt diese Rkk., wie W. WISLICENUS gezeigt hat, und dabei entsteht untersalpetrige Säure:

$$HO.NH_2 + NO_2H = HO.N : N.OH + H_2O.$$

Daraus ergab sich die Frage, ob in dem von CURTIUS entdeckten Hydrazin, $H_2N.NH_2$, beide Amidgruppen unter passenden Bedingungen mit salpetriger Säure reagieren würden, um die Verb. HO.N : N.N : N.OH zu geben. Setzt man zu einer kalten, gesättigten Lsg. von Silbernitrit eine Lsg. von Hydrazinsulfat, so scheiden sich augenblicklich weifse Nadeln ab, die aus dem Ag-Salz der von CURTIUS entdeckten Stickstoffwasserstoffsäure bestehen. Die Rk. erfolgt also im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$H_2N.NH_2 + NO_2H = H_2N.N : N.OH + H_2O,$$
$$H_2N.N : N.OH = \overset{N}{\underset{N}{\parallel}}>NH + H_2O.$$

Die Darst. des Silbersalzes der Stickstoffwasserstoffsäure in der geschil... Weise ist sehr leicht und eignet sich zu einem Vorlesungsversuch. (Atti R. A... dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 569—71. [18/6.*].) SACHS.

H. N. Warren, *Eine neue Methode zur Darstellung von reiner Phosphorsä...* Man löst und suspendiert Kupferphosphat in verd. Phosphorsäure und entfern... Kupfer durch Elektrolyse. Man kann hierdurch leicht reine Phosphorsäure von D... erhalten. (Chem. News **68**. 66. 11/8. Liverpool.) BODLÄNDER.

K. Elbs, *Verfahren zur Darstellung von überschwefelsaurem Ammonium* (S. ... Nach den von BERTHELOT (**92**. I. 773) gegebenen Grundprinzipien verfährt Vf. folg... dermafsen. In einem Becherglase steht eine poröse Thonzelle; eine cylindrisch ... bogene Bleiplatte umschliefst als Kathode die Thonzelle, welche als Anode ... Platinspirale von etwa 0,5 qcm Oberfläche enthält. Die Kathodenflüssigkeit be... aus gleichen Raumteilen W. und konz. H_2SO_4, die Anodenflüssigkeit ist eine ... sättigte Lsg. von Ammoniumsulfat in 8 Raumteilen W. und 1 Raumteil H_2SO_4. ... diesem Apparat wird 3—4 Stunden elektrolysiert, dann die Elektrolyse unterbro... und der Inhalt der Thonzelle über Glaswolle filtriert. Der Trichterinhalt be... aus überschwefelsaurem Ammonium. Das Filtrat wird von neuem mit Ammoni... sulfat gesättigt und der Elektrolyse unterworfen. Nach einigen Operationen ... die Schwefelsäure erneuert u. die sauer gewordene Anodenflüssigkeit mit Ammo... bis zur schwach sauren Rk. neutralisiert werden. (J. pr. Chem. **48**. 185—88. ... Univ.-Lab. Freiburg i. B.) FROMM.

H. L. Wheeler, *Über die Doppelhaloide von Arsen mit Cäsium und Rubi... und über einige Verbindungen von Arsentrioxyd mit den Haloiden von Cäsium, R... dium und Kalium.* Die Doppelhaloide wurden durch Vermischen der Kompone... in stark saurer Lsg. dargestellt. In wss. Lsg. oder in verd. Säuren entstehen ... verbb. Es wurde nur ein Typus von Verbb. erhalten, unabhängig davon, ob der ... oder der andere Bestandteil im Überschufs zugegen war. Die Doppelhaloide ... hexagonal, anscheinend rhomboedrisch und isomorph:

Zusammensetzung	Farbe	a : c
$3CsCl.2AsCl_3$	hellgelb	1 : 1,209
$3RbCl.2AsCl_3$	hellgelb	1 : 1,210
$3CsBr.2AsBr_3$	bernsteingelb	1 : 1,219
$3RbBr.2AsBr_3$	bernsteingelb	1 : 1,220
$3CsJ.2AsJ_3$	dunkelrot	1 : 1,244
$3RbJ.2AsJ_3$	dunkelrot	1 : 1,243.

Die Substitution von Rubidium durch Cäsium verändert die Länge der c-A... nicht, dagegen nimmt sie zu bei steigendem Atomgewicht des Halogens. Dopp... haloide mit Kalium konnten nicht dargestellt werden. Folgende Oxychloride wur... durch Umkrystallisieren der Komponenten oder der oben beschriebenen Doppel... aus W. oder verd. Säuren dargestellt. $CsClAs_2O_3$, $RbCl.As_2O_3$, $CsBr.As_2O_3$, $RbBr.As_2O_3$, $CsJ.As_2O_3$, $RbJ.As_2O_3$ und $KJ.As_2O_3$. Meßbare Krystalle von diesen Su... stanzen wurden nicht erhalten. Die Krystallform scheint hexagonal zu sein. (Am. J. Science SILLIMAN [3.] **46**. 88—98. Sheffield. Scientific School.) BODLÄNDER.

Tassilly, *Über Calciumoxyjodid.* 20 g Calciumjodid werden mit 40 g W. ge... kocht und 1 g ungelöschter Kalk in kleinen Portionen hinzugegeben. Hierauf l... man im Vakuum erkalten oder erhitzt 6 Stdn. lang die Mischung im geschlosse... Rohr auf 150°. Hierbei scheiden sich neben dem Calciumoxyd lange Nadeln v... der Zus. $CaJ.3CaO.16H_2O$ aus. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 629—30.) FROMM.

O. Prelinger, *Zur Chemie des Mangans.* Konz. Manganchlorürlsg. hat Vf. elektrolysiert, wobei Quecksilber als Kathode diente. Dabei entsteht ein breiiges Manganamalgam, von welchem durch fortgesetztes Pressen das Quecksilber entfernt wurde, bis bei der Analyse konstante Zahlen erhalten wurden. Proben verschiedener Darst. gaben im Mittel einen Gehalt an Mangan von 9,883%. Das so dargestellte *Manganamalgam* ist also eine chemische Verb., der die Formel Mn_2Hg_5 zukommt. Dieses Amalgam ist von schiefergrauer Farbe, hält sich monatelang unverändert, fängt bei 130° an, sein Hg abzugeben, und zerlegt W. bei gewöhnlicher Temperatur, sein D_4. 12,828. So beständig diese Verb. auch ist, so leicht oxydiert sich das Mangan im überschüssigen Quecksilber. Ein solches manganhaltiges Quecksilber bedeckt sich an der Luft rasch mit einem braunen Häutchen. Vf. hat durch sorgfältige Verss. festgestellt, daſs dieses aus Manganoxyd besteht. Durch Glühen von Manganamalgam im Wasserstoffstrome erhält man *reines Mangan* als graue, poröse Masse, die selbst unter starkem Druck keinen Glanz annimmt und weder magnetisch, noch magnetisierbar ist. Das Mangan wird von konz. H_2SO_4 in der Kälte wenig, beim gelinden Erwärmen energisch unter Entwicklung von SO_2 angegriffen. Verd. H_2SO_4, HCl, HNO_3, Essigsäure und NaOH greifen das Mangan unter Wasserstoffentwicklung lebhaft an, mit konz. HNO_3 explodiert es unter glänzender Feuererscheinung. Von einer Chlorammoniumlsg. wird das Mangan unter Entw. von NH_3 und H gelöst:

$$Mn + 4NH_4Cl = MnCl_2.2NH_4Cl + 2NH_3 + H_2.$$

Das Mangan scheidet Arsen, Antimon, Kupfer, Blei, Wismut, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Kadmium und Zink aus ihren Salzlsgg. aus. Vf. bestimmt D_4. 7,4212 als Mittel aus fünf Bestimmungen für das Mangan. (Monatshefte f. Chemie **14**. 353—70. [4/5.*] Chem. Lab. Techn. Hochsch. Graz.) FROMM.

F. Emich, *Zur Kenntnis des Zinns und seines Oxyds.* Zinn verbrennt nach Vf. an der Luft zu krystallisiertem Zinnoxyd von D^0_4. 7,0096, welches in der Kälte weiſs und in der Hitze gelb ist. Ist das Zinn eisenhaltig, so oxydiert sich das Eisen beim Schmelzen mit den ersten Zinnpartien, so daſs zuerst eine rotbraune Oxydhaut und nach deren Entfernung eine weiſse entsteht. Dieses Verhalten kann noch zur Entdeckung von Tausendstel Prozenten Eisen im Zinn dienen. (Monatshefte f. Chemie **14**. 345—52. [4/5.*] Chem. Lab. Techn. Hochsch. Graz.) FROMM.

Wyatt W. Randall, *Über die Doppelchloride von Blei und Ammonium.* ANDRÉ hat 6 Doppelchloride von Blei und Ammonium beschrieben, die sämtlich sehr komplizierte Formeln haben. Keines von diesen Salzen existiert, sondern die unter den angegebenen Bedingungen erhaltenen Produkte sind meist Gemenge von Chlorblei mit Chlorammonium. Der Vf. erhielt zwei Doppelsalze; das Salz, $(PbCl_2)_2.NH_4Cl$, krystallisiert aus Lagg. von 2—10 g Chlorblei in 250 ccm kalt gesättigter Salmiaklsg., das Salz $PbCl_2.2NH_4Cl$ bildet sich aus Lsgg., die in der Kälte mit Chlorammonium und dann bei 100° mit Chlorblei gesättigt wurden. (Amer. Chem. J. **15**. 494—504. Juni. JOHNS HOPKINS Univ.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

J. H. Kastle und B. C. Keiser, *Über die Zersetzung der Salze von Monochloressigsäure und Monobromessigsäure.* In Fortführung der von KASTLE (**93**. I. 295) begonnenen Unterss. stellten die Vff. die Salze der Chloressigsäure mit K, Na, NH_4, Sr, Mg und Ca dar. Von diesen sind die vier ersten wasserfrei, das Magnesiumsalz hat 2, das Kalksalz $^1/_2$ Molekül W. Das Kalium- und Natriumchloracetat zersetzen

sich mit zunehmender Verdünnung immer langsamer. Bis zu Zers. von etwa 55% des vorhandenen Salzes läfst sich die Abhängigkeit der Zers. von der Zeit ziemlich genau nach dem logarithmischen Gesetz berechnen. Aus den Verss. der Vff. folgt, dafs, wenn die Zers. weiter vor sich geht, die Konstante der Zersetzungsgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung sehr erheblich abnimmt. Die Koeffizienten der Zersetzungsgeschwindigkeit von Normal-, $^1/_2$- und $^1/_{10}$-Normallösung von Kaliumchloracetat sind annähernd umgekehrt proportional, den Affinitäten von freier Monochloressigsäure bei denselben Verdünnungen; die Zersetzung verschiedener Salze von Monochloressigsäure ist unter gleichen Bedingungen unabhängig von dem Metall. Glykolsäure beschleunigt die Zers. des Kaliumsalzes ein wenig. Dasselbe thun auch andere Säuren, die schwächer sind als Monochloressigsäure, während solche, die stärker sind, die Zers. verlangsamen. Chlorkalium beschleunigt etwas die Zers. des Kaliumchloracetates.

Das *Natriummonobromacetat* geht bei Erhitzung seiner wss. Lsgg. in eine wachsartige Substanz über, welche das innere Anhydrid der Glykolsäure zu sein scheint. Beim Kochen mit Kalkwasser bildet es Calciumglykolat. Es geht demnach die Zers. des Natriummonobromacetats nach den Gleichungen vor sich:

$$CH_2Br.COONa = NaBr + \underline{CH_2COO},$$
$$\underline{CH_2COO} + H_2O = CH_2OH.CO.OH.$$

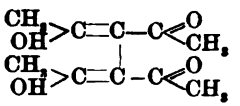
Die Zers. erfolgt sehr rasch. Die Koeffizienten der Zersetzungsgeschwindigkeit in verschiedenen Verdünnungen sind denen der entsprechenden Lsgg. des monochloressigsauren Salzes annähernd proportional, aber 20-mal so grofs. Glykolsäure beschleunigt die Zers. wenig und scheinbar unabhängig von der Verdünnung. Zum Schlufs besprechen die Vff. einige Einwände, welche Ostwald gegen die Hypothesen von Kastle erhoben hat. Hierbei findet eine beständige Verwechslung der Dissociation von Salzen mit der Dissociation ihrer Säuren statt, so dafs ein klares Bild von den Anschauungen der Vff. in Kürze nicht gegeben werden kann. (Amer. Chem. J. **15**. 471—93. Lexington. Juni.) Bodländer.

G. Lepercq, *Über die Reaktion des Brompropionsäureäthylesters mit Natriumnitrit.* Neben CO_2, Stickstoff, Stickstoffdioxyd und einem brennbaren Gase entsteht *Nitrosopropionsäureäthylester*, $H_3C.C:(NOH).CO_2.C_2H_5$, welcher von V. Meyer und Züblin auf anderem Wege bereits erhalten wurde. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 630—32.) Fromm.

Percy Frankland und **John Mac-Gregor**; *Darstellung von Fleischmilchsäure durch Gärung von inaktiver Milchsäure.* Durch unterbrochene Gärung von inaktivem Calciumlaktat vermittels eines nicht näher beschriebenen Bakteriums wurde eine linksdrehende Fl. erhalten, aus der nach mehrmaliger fraktionierter Krystallisation des Zinksalzes ein linksdrehendes Salz erhalten wurde, welches nach Drehung und Zus. reines Zinksarcolaktat ist. Das daraus dargestellte Calciumsalz stimmt ebenfalls mit dem fleischmilchsauren Kalk überein. Unterbricht man die Gärung zu zeitig, so ist dem aktiven zuviel inaktives Calciumsalz beigemengt; bei zu langer Gärung wird auch die Fleischmilchsäure zerstört. — Die Vff. beobachteten bei Bacillus äthaceticus eine Anpassung an die Lebensbedingungen, insofern frische Kulturen linksdrehendes *Calciumglycerat* nicht angreifen, während solche, die schon mehrfach zur Spaltung von Glycerinsäure gedient haben, nach Verbrauch der rechtsdrehenden Moleküle auch die linksdrehenden zerstören. (J. Chem. Soc. London **63**. 1028—35. Dundee. St. Andrews Univ.) Bodländer.

S. P. Mulliken, *Eine neue Klasse organischer Elektrosynthesen.* Es wurden solche Körper der Elektrolyse unterworfen, welche saure Eigenschaften besitzen, ohne

Carboxylgruppen zu enthalten. Durch energische Kühlung wurde die infolge der grofsen Widerstände auftretende Erwärmung verringert. Bei den Elektrosynthesen wurden meist dieselben Körper in geringerer Ausbeute erhalten, die bei der Einwirkung von Jod auf die Natriumverbb. entstehen. In einzelnen Fällen giebt die Elektrolyse Anlafs zur Entstehung von Körpern, die durch Jod nicht erhalten werden konnten. Aus Natriumdiäthylmalonsäureäther entstand *Äthantetracarbonsäureäthyläther*, $\begin{matrix}CH.(CO_2.C_2H_5)_2\\ |\\ CH.(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix}$. Dasselbe hat F. 76°. Aus der Natriumverb. von Methantricarbonsäuremethyläthyläther wurde *Äthanhexacarbonsäureäthyläther* erhalten. Dasselbe von der Formel $\begin{matrix}C(CO_2.C_2H_5)_2\\ |\\ C(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix}$ hat F. 101°. Aus Acetylaceton entstand *Tetracetyläthan:*

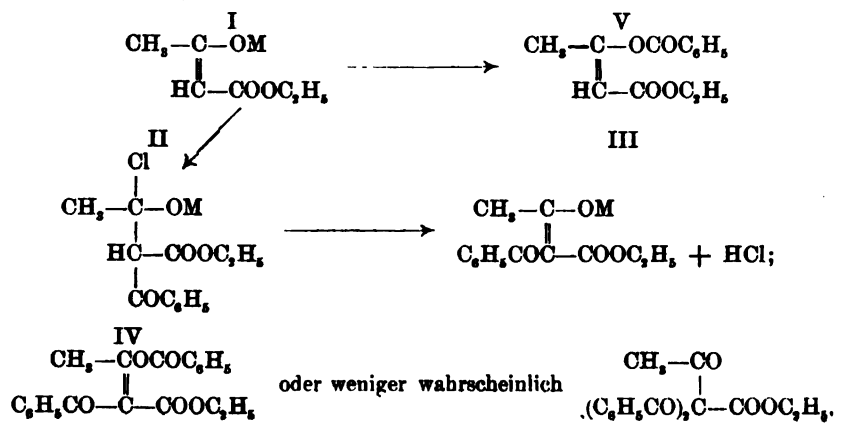


F. 191,2°; dasselbe ist eine schwache Säure und wird in besserer Ausbeute durch die Einw. von Jod auf die Natriumverb. des Acetylacetons erhalten. Beim Kochen der Lsg. in Eg. mit Ammoniumacetat und darauf mit verd. H_2SO_4 entsteht als Kondensationsprodukt *1,4-Dimethyl-2,3-diacetylpyrrol* und bei der Einw. von konz. Schwefelsäure *1,4-Dimethyl-2,3-diacetylfurfuran*, F. 63°. Bei der Elektrolyse von Acetessigester tritt *Diacetylbernsteinsäureäther* auf, welcher beim Kochen mit Ammoniumacetat u. darauf mit verd. Schwefelsäure ein Pyrrolderivat bildet. (Amer. Chem. J. **15**. 523—33. Juni. Worcester. Mass.) BODLÄNDER.

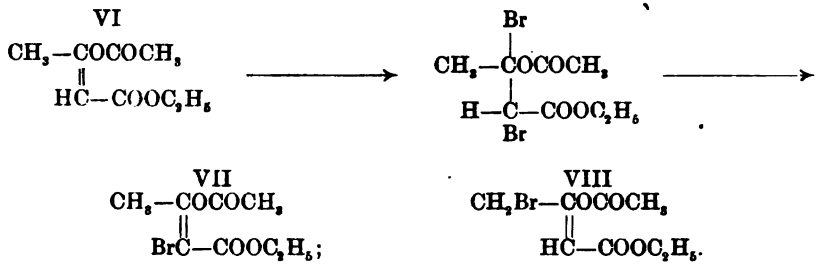
A. Ghira, *Molekularvolum einiger Verbindungen.* (Gaz. chim. ital. **23**. II. 8—12. — C. **93**. II. 195.) ARENDT.

J. U. Nef, *Zur Kenntnis des Acetessigäthers.* (2. Abhandlung.) Die vom Vf. durchgeführte Unters. führte zur Klarlegung der Vorgänge, welche bei der Einw. von Säurechloriden auf Acetessigäthersalze stattfinden.

Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Acetessigäthersalze entstehen vier Körper, nämlich *Acetessigäther*, *α-Benzoyl-β-oxyisocrotonsäureäther* (III), *Dibenzoylacetessigäther* (IV) u. *β-Benzoyloxyisocrotonsäureäther* (V), $C_{13}H_{14}O_4$ (F. 43°, farblose Nadeln aus Ä., Lg.). Es findet hierbei zunächst eine direkte Ersetzung des Metalls (I) durch Benzoyl statt, ferner tritt zu gleicher Zeit Addition von Benzoylchlorid ein, welches Additionsprodukt (II) sofort HCl abspaltet. Die abgespaltene Salzsäure macht aus dem Acetessigäthersalz Acetessigäther frei. Das entstandene Salz des α-Benzoyl-β-oxyisocrotonsäureäthers (III) giebt mit Benzoylchlorid weiter den neutralen Dibenzoylacetessigäther (IV).

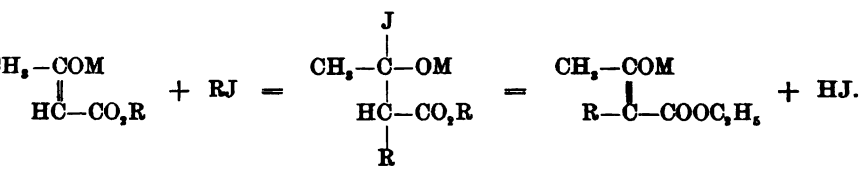


Das neutrale Prod. der Einw. von Acetylchlorid auf Acetessigäthersalze ist nicht Triacetylessigäther (**92**. I. 20), sondern *β-Acetoxyisocrotonsäureäther* (VI), $C_8H_{12}O_4$ (K. 98° bei 12 mm). Letzterer giebt mit Brom ein Gemisch von *α*- und *γ*-Bromacetessigäther, indem zunächst ein unbeständiges Dibromid entsteht, das selbst bei —15° spontan HBr verliert (Prod. VII). Bei gleichzeitiger Bromaddition und Substitution von Brom in der Methylgruppe des *β*-Acetoxyisocrotonsäureäthers kann auch *γ*-Brom-*β*-acetoxyisocrotonsäureäther (VIII) resultieren, welche beide Produkte VII u. VIII durch die gebildete Bromwasserstoffsäure in Bromacetyl und *α*-, resp. *γ*-Bromacetessigäther gespalten werden.



Das Dibromid spaltet demnach nicht direkt Bromacetyl ab, da sonst ausschliefslich *α*-Bromacetessigäther entstehen müfste.

Die Thatsache, dafs die Dibromide der *β*-Acyloxycrotonsäureäther aufserordentlich leicht unter Wiederherstellung einer doppelten Bindung HBr abspalten, ist eine sehr wichtige Bestätigung der früheren Erklärung des Vf. (**92**. I. 20) der Einwirkung von Alkyljodüren auf Acetessigäthersalze:



Der freie Acetessigäther besitzt eine *Hydroxylgruppe* und ist also mit *β*-Oxyisocrotonsäureäther, $CH_3—COH{=}CH—CO_2C_2H_5$, identisch. Übereinstimmend hiermit läfst sich obiger *β*-Acetoxyisocrotonsäureäther auch direkt aus Acetessigäther mittels Essigsäureanhydrid (bei 170—180°; 24 Stdn.) darstellen.

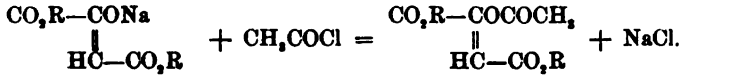
Der durch Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Natracetessigäther entstehende *β*-Carbäthoxyisocrotonsäureäther (Claisen, **92**. II. 207) liefert ein zwar ziemlich beständiges Dibromid, welches aber doch grofse Neigung besitzt, Bromwasserstoff abzuspalten.

Natriumformylessigäther giebt mit Chlorkohlensäureäther (in der Kälte; 12 Stdn.; äther. Lsg.) *β-Carbäthoxyakrylsäureäther*, $C_2H_5O.CO—CH{=}CHOCOOC_2H_5$ (K. 135° bei 25 mm, farbl., angenehm riechendes, neutrales Öl), welches sich dem homologen *β*-Carbäthoxyisocrotonsäureäther entsprechend verhält. Bei direktem Zusatz von Brom entsteht ein ziemlich beständiges Dibromid, $C_8H_{12}Br_2O_6$, welches bei der Destillation (K. 156—157° bei 13 mm) etwas HBr abspaltet.

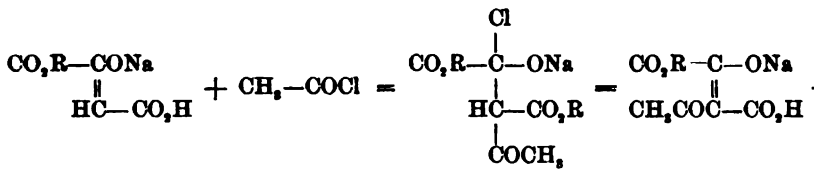
Dafs der Oxalessigäther eine stärkere Säure als der Acetessigäther ist, wird durch die an dem mit OH verbundenen Kohlenstoffatom sitzende negative Gruppe CO_2R bedingt. Durch letztere Gruppe wird auch die doppelte Bindung weniger reaktionsfähig, u. findet daher die Rk. zwischen Natroxalessigäther u. Benzoyl-, resp. Acetylchlorid vorwiegend unter direkter Ersetzung des Metalls statt.

Natroxalessigäther und Chloracetyl geben *Acetoxyfumarsäureäther*, $C_{10}H_{14}O_6$ (K. 150° bei 18 mm) (Hauptreaktion) und in Nebenreaktion *α-Acetyl-β-oxyfumarsäureäther* (K. 134—136° bei 10 mm, farbl. Öl, sehr starke Säure, zersetzt Carbonate in der Kälte). Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen:

I. Direkte Ersetzung des Metalls (Hauptreaktion):



II. Addition (Nebenreaktion):



Die Einw. von Brom auf Acetoxyfumarsäureäther findet genau wie beim β-Acetoxyisocrotonsäureäther (s. o.) statt. Natroxalessigäther und Benzoylchlorid geben neutrale u. saure Prodd. in etwa gleicher Menge, u. zwar wahrscheinlich β-Benzoyloxyfumarsäureäther (neutral) u. α-Benzoyl-β-oxyfumarsäureäther (sauer) nebst Oxalessigäther. Es zeigt demnach das Benzoylchlorid eine gröfsere Additionsfähigkeit.

Der freie Oxalessigäther (K. 120° bei 14 mm) ist mit Oxyfumarsäureäther, $CO_2.C_2H_5—COH$ / $HC—CO_2.C_2H_5$, identisch und besitzt mithin eine Hydroxylgruppe.

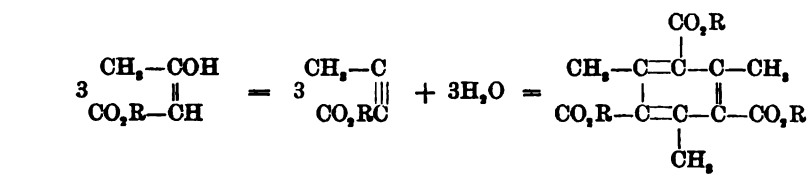
Der Acetoxyfumarsäureäther, $C_{10}H_{14}O_6$ (s. o.) wird auch direkt aus Oxalessigäther mittels Essigsäureanhydrid durch Erhitzen erhalten.

Dafs der Oxalessigäther nicht mit Oxymaleïnsäureäther, $CO_2R—COH$ / CO_2RCH, identisch ist, zeigt sich darin: 1. dafs er sich unter Wasserabspaltung nicht in Mellithsäureäther überführen läfst, 2. dafs die Maleïnsäureäther aufserordentlich leicht in Fumarsäureäther übergehen, 3. dafs Oxalessigäther durch PCl_5 in Chlorfumarsäure übergeführt wird.

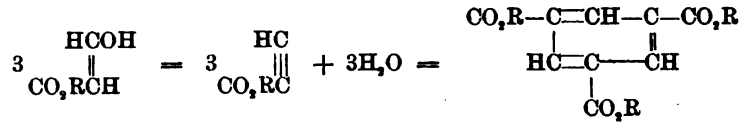
Phosphorpentachlorid führt Acetessigäther in ein Gemisch von viel β-Chlorisocrotonsäureäther und β-Chlorcrotonsäureäther über, welche beide mittels alkohol. Natriumäthylats denselben β-Äthoxyisocrotonsäureäther liefern.

Der Acetessigäther mufs daher mit β-Oxyisocrotonsäureäther oder mit β-Oxycrotonsäureäther identisch sein. Die erstere Formel erscheint nach Vf. aus folgenden Gründen als wahrscheinlicher:

1. Acetessigäther spaltet kein W. nach folgender Gleichung ab:

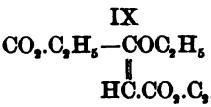


2. Der Formylessigäther (β-Oxyakrylsäureäther), das niedere Homologe des Acetessigäthers, geht unter Wasserabspaltung sehr leicht in Trimesinäther (87. 36. 219. 1489) über:

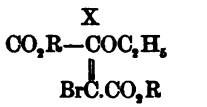


3. Die Entstehung der beiden raumisomeren β-Chlorcrotonsäuren aus Acetessigäther mittels PCl_5 ist bei der Isocrotonsäureformel leicht verständlich.

Natroxalessigäther hat etwa die gleiche Reaktionsfähigkeit wie Kupferacetessigäther. Im Silberoxalessigäther ist, wie erwartet, die doppelte Bindung noch bedeutend weniger reaktionsfähig als im Natroxalessigäther, so daſs bei Einw. von Jodäthyl (Jodalkylen) beinahe ausschlieſslich direkte Ersetzung des Silbers unter Bildung von *Äthoxyfumarsäureäther* (IX), $C_{10}H_{16}O_5$ (K. 136° bei 16 mm, neutrales, angenehm



IX

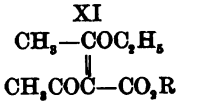


X

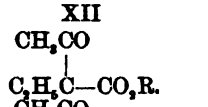
riechendes Öl, D^{22}. 1,06; unl. in Natronlauge) stattfindet. Letzterer giebt mit Brom ein bei niederer Temperatur gegen W. und Alkalien beständiges Dibromid, das langsam bei 100° völlig beim Destillieren unter vermindertem Druck zu HBr u. α-Brom-β-äthoxyfumarsäureäther (*X*), $C_{10}H_{15}BrO_5$, zersetzt wird. Die abgespaltene Bromwasserstoffsäure verseift hierbei einen kleinen Teil dieses Äthers unter gleichzeitiger Abspaltung von CO_2.

Der Äthoxyfumarsäureäther giebt bei der Verseifung nicht Äthoxyfumarsäure, sondern *Oxyfumarsäure* (Oxalessigsäure), HOCO—C(OH)=CH—CO_2H (F. 172° unter Zers., ll. in W., A., Ä., unl. in Chlf., Bzl., Lg.).

Bei der Einw. von Jodäthyl auf Silber-α-acetyl-β-oxyisocrotonsäureäther (Silber-α-acetylacetessigäther), bei welchem die doppelte Bindung weniger reaktionsfähig sein muſs als bei den Acetessigäthersalzen, bewirkt Jodäthyl sowohl eine direkte Ersetzung des Metalls unter Bildung des Körpers XI, als auch eine Addition von Jodäthyl unter Bildung des Körpers XII.



XI



XII

Durch obige Verss. ist bewiesen, daſs in den Acetessigäther-, resp. Oxalessigäthersalzen das Metall an Sauerstoff gebunden ist, und daſs der freie Acetessigäther und der Oxalessigäther hydroxylhaltig sind. Es ist ferner die Unrichtigkeit des Schlusses v. PECHMANN's (**92**. I. 737), daſs Natracetessigäther und Natriumformylessigäther unmöglich ähnlich konstituiert sein können, da sie sich gegen Acetyl-, resp. Benzoylchlorid verschieden verhalten, klargestellt. Ferner werden die von CLAISEN (**92**. II. 208) gegen die Oxyisocrotonsäureformel des Acetessigäthers gemachten Einwände hinfällig.

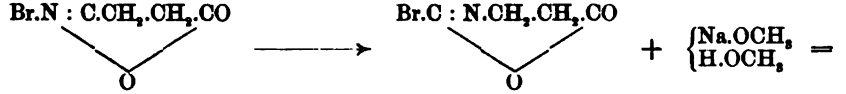
Für die Ketonformel des Acetessigäthers sprechen das refraktometrische Verhalten (**92**. I. 478) und die magnetische Molekularrotation (**92**. II. 958); Vf. ist jedoch der Ansicht, daſs die aus physikalischen Eigenschaften hinsichtlich der chemischen Konstitution gezogenen Schlüsse noch nicht genügend sicher sind, und daſs bei der weiteren Entwicklung der physikalischen Chemie eine Übereinstimmung mit den chemischen Resultaten erzielt werden wird. Die Körper, wie Acetylaceton, CH_3CO—CH=COH—CH_3, Benzoylessigäther, C_6H_5COH=CH—CO_2R, etc. sind dem Acetessigäther ganz entsprechend konstituiert. Die Begriffe Tautomerie u. Desmotropie

ferner der Begriff der labilen oder Pseudoformen sind nicht berechtigt u. beruhen auf einer nicht exakten Kenntnis der betr. Vorgänge (**92**. I. 20). Gegen die Ausführungen MICHAEL's (**92**. II. 208. 612) bemerkt Vf. u. a., daſs der Malonsäureäther immer eine Spur A. enthält und deshalb mit Natrium reagiert. Dieses ergiebt sich daraus, daſs ganz reiner Acetylentetracarbonsäureäther, $(ROCO)_2CH—CH(CO_2R)_2$, nicht mit Natrium reagiert. Es ist demnach beim Malonsäureäther und dessen Derivaten zur Salzbildung die Gegenwart von Natriumäthylat notwendig und daher die Hypothese MICHAEL's der von Entstehung eines labilen sich auf Grund des „positiv negativen Satzes" umlagernden Natriumsalzes hinfällig. (LIEBIG's Ann. **276**. 200—45. 4/7. Chicago. Kent. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Felix Lengfeld u. **Julius Stieglitz**, *Derivate von Stickstoffhalogenverbindungen. II. Mitteilung.* Wie die Vff. (**93**. I. 824) gezeigt haben, entstehen bei der Einw. von Natriummethylat auf Succinimidbromid zwei Verbb. Es war anzunehmen, daſs die niedriger schmelzende die Konstitution $CO_2.CH_3.CH_2.CH_2.CON<^{H}_{OCH_3}$ besitze und bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien Methylhydroxylamin geben würde. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr verhält sich die Substanz gegen schwache Alkalien, wie der Methylester einer einbasischen Säure. Es stellte sich heraus, daſs die bei 33,5° schm. Substanz der *Methyläther der Carbomethoxy-β-amidopropionsäure* ist und identisch mit dem synthetisch aus β-Amidopropionsäuremethyläther u. Chlorameisensäuremethyläther dargestellten Prod. Der Körper zerfällt bei Erhitzung mit HCl auf 120—130° unter Bildung von β-Amidopropionsäure. Letztere hat F. 206 bis 207°, deren Sulfat und die salzsauren Salze des Methyl- und Äthyläthers wurden dargestellt. Die synthetische Darst. des Carbomethoxy-β-amidopropionsäuremethyläthers erfolgt sowohl aus dem salzsauren Methyläther der β-Amidopropionsäure und Chlorameisensäuremethyläther nach der Gleichung:

$$2CH_3O_2C.CH_2.CH_2.NH_2 + Cl.CO.OCH_3 = CH_3O_2C.CH_2.CH_2.NH_2.HCl + CH_3O_2C.CH_2.CH_2.NH.CO_2CH_3,$$

als auch aus der synthetisch dargestellten *Carbomethoxy-β-amidopropionsäure*, $CH_3.O_2C.NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. Dieselbe hat F. 77—77,5°. Ihr Barium- und Silbersalz wurden analysiert, ihr Äthyläther hat K_{14}. 135—137° und F. 15,5°. Der Methyläther giebt mit Ammoniak das bei 145,5° schm. Amid $CH_3O_2C.NH.CH_2.CH_2.CONH_2$. Aus Amidopropionsäureäthyläther und Chlorameisensäureäthyläther wurde der *Methyläther von Carbäthoxy-β-amidopropionsäure* dargestellt. Dasselbe ist ein Öl vom K_{15}. 134 bis 137° und erstarrt unter 0°. Die freie Säure hat F. 59°, ihr Amid F. 120,5°. Die Bildung von Carbomethoxy-β-amidopropionsäuremethyläther aus Succinimidbromid und Natriummethylat erfolgt wahrscheinlich nach dem Schema:



$$NaBr + {}^{CH_3O}_{HO}{>}C{:}N.CH_2.CH_2.CO_2.CH_3 = NaBr + CH_3O_2C.HN.CH_2.CH_2.CO_2.CH_3.$$

Von den beiden CO_2CH_3-Gruppen ist die nicht an Stickstoff gebundene die reaktionsfähigere.

Es war durch diese Unterss. wahrscheinlich gemacht, daſs das zweite bei 65,5° schm. Prod. der Einw. von Natriummethylat auf Succinimidbromid der *Methyläther von Succinylo-β-ureïdopropionsäure*, $HO_2C.CH_2.CH_2.CONH.CONH.CH_2.CH_2.CO_2H$, sei. Dasselbe giebt bei Behandlung mit Salzsäure ein bei 272° schm. Prod. $C_4H_6N_2O_2$, welches, wenn die angenommene Formel des Ausgangskörpers richtig ist, *β-Laktyl-*

harnstoff sein muſs. Dieses ergab sich aus dem Vergleich mit dem synth[illegible] gestellten β-Laktylharnstoff. Zur Darstellung des letzteren wurde aus [illegible] Amidopropionsäuremethyläther und Kaliumcyanat der bei 66,5° schm. [illegible] *der β-Ureïdopropionsäure* dargestellt. Die freie Säure $NH_2.CO.NH.CH_2.CH$[illegible] schm. unter Gasentwicklung bei 170—171° und geht dabei in β-Laktylharn[illegible] Man kann auch aus β-Amidopropionsäure und Kaliumcyanat direkt das Ka[illegible] der β-Ureïdopropionsäure erhalten, welches beim Eindampfen seiner Lsgg. [illegible] Laktylharnstoff giebt. Derselbe hat die Formel $\begin{matrix} CH_2.NH.CO \\ | \quad\quad | \\ CH_2.CO.NH \end{matrix}$ und schmilzt [illegible] Zers. bei 272°. Er ist neutral, unl. in Natriumcarbonat, l. in Alkalien und [illegible] ein Silbersalz der Formel $C_4H_5AgN_2O_2$. Die Bildung des Carbomethoxy-β-[illegible] propionsäuremethyläthers erfolgt wahrscheinlich nach dem Schema:

$$\begin{matrix} Br.C:N.CH_2.CH_2.CO \\ \diagdown\quad\quad\quad\diagup \\ \quad\quad O \end{matrix} + NaN\begin{matrix} \diagup COCH_2 \\ \quad | \\ \diagdown COCH_2 \end{matrix} + 2HOCH_3 =$$

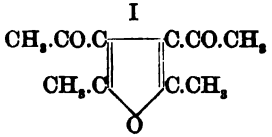
$$NaBr + CH_3.CO_2.CH_2.CH_2.\underset{H}{CO}.N.\underset{OH}{C}:N.CH_2.CH_2.CO_2.CH_3 =$$

$$NaBr + CH_3.CO_2.CH_2.CH_2.CO.HN.\underset{O}{\underset{\|}{C}}.NH.CH_2.CH_2.CO_2.CH_3.$$

(Amer. Chem. J. **15**. 504—18. Juni. Chicago.) BODLÄN[illegible]

Carlo Umberto Zanetti, *Symmetrisches Tetracetyläthan*. Die Existenz [illegible] Verb. hat Vf. schon in einer früheren Mitteilung (S. 30) vorläufig angezeigt. [illegible] erhält dieselbe durch Einw. von Jod auf Natriumacetylaceton. Das Prod. wird [illegible] sd. Essigsäure umkrystallisiert, wobei es in schönen, bei 187° schm. Krystallen [illegible] der Zus. $C_{10}H_{14}O_4$ erhalten wird. Nach ihrer Bildung muſs die Verb. die folg[illegible] Strukturformel haben: $\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>\!CH-CH\!<\!\begin{matrix} CO.CH_3 \\ CO.CH_3 \end{matrix}$. Nach den Verss. von K[illegible] PAAL u. a. verlieren die γ-Diketone beim Erhitzen mit Säuren leicht 1 Mol. [illegible] um die entsprechenden Furanderivate zu geben, und verwandeln sich mit Amm[illegible] in Pyrrolderivate. Vf. erhielt durch Einwirkung von HCl auf Tetraac[illegible] äthan das *Dimethyldiacetylfuran* (I), lange, seidenglänzende Nadeln, die bei [illegible] schm., und durch Einwirkung von Ammoniak auf Tetraacetyläthan [illegible] *$\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\beta\beta'$-diacetylpyrrol* (II), weiſse Nadeln, die bei 180—181° schm.

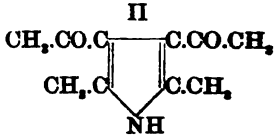
I



$$\begin{matrix} CH_3.CO.C & \text{———} & C.CO.CH_3 \\ & \| \quad\quad \| & \\ CH_3.C & \text{———} & C.CH_3 \\ & \diagdown\quad\diagup & \\ & O & \end{matrix}$$

II

$$\begin{matrix} CH_3.CO.C & \text{———} & C.CO.CH_3 \\ & \| \quad\quad \| & \\ CH_3.C & \text{———} & C.CH_3 \\ & \diagdown\quad\diagup & \\ & NH & \end{matrix}$$



Das Dimethyldiacetylpyrrol hat die Eigenschaften einer schwachen Base [illegible] sich in konz. HCl. Läſst man die Lsg. im Vakuum über Kalk verdunsten, so [illegible] man zunächst zerflieſsliche Krystalle des Chlorhydrats, die aber bei längerem St[illegible] HCl verlieren und das ursprüngliche Pyrrol regenerieren. Die salzsaure Lsg. [illegible] mit Goldchlorid das in gelben Nadeln krystallisierende Chloraurat, $C_{10}H_{13}NO_2$[illegible] $AuCl_3$. Mit konz. Bromwasserstoffsäure bildet das Dimethyldiacetylpyrrol ein [illegible] falls zerflieſsliches Bromhydrat, das noch Brom addieren kann und dann $C_{10}H_{13}$[illegible] $HBr.Br_2$ bildet. Auch diese Verbb. verlieren leicht HBr, bezw. Br und stellen [illegible] ursprüngliche Substanz wieder her. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 2. I. [illegible] bis 569. [18/6.*].) SACH[illegible]

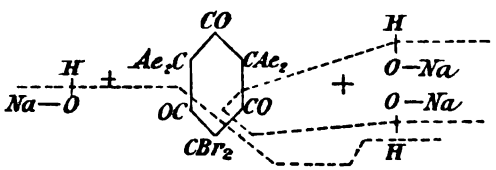
Carrara, *Polymeres Thiophosgen.* (Gaz. chim. ital. **23**. II. 12—18. — C. 199.) ARENDT.

F. R. Orndorff und **C. G. Hopkins**, *Über die Zersetzung von Diazobenzol- in Isoamylalkohol.* Da nach den Verss. von PARKS (S. 203) Methylalkohol Diazo-o-toluolsulfosäure nur die Methoxyverb., Äthylalkohol aber aufser Äthoolsulfosäure auch Toluolsulfosäure giebt, so nahmen die Vff. an, dafs Isoamylol mit Diazokörpern nur einen Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff bewürde. Dies war aber nicht der Fall. Vielmehr bildeten sich aufser Stickneben einander Isoamylphenyläther, Benzol, Isovaleriansäurealdehyd u. Phenol len Gleichungen:

$$C_6H_5.N_2|HSO_4 + H|OC_5H_{11} = C_6H_5.O.C_5H_{11} + N_2 + H_2SO_4,$$
$$C_6H_5.N_2.HSO_4 + C_5H_{12}O = C_6H_6 + C_5H_{10}O + H_2SO_4 + N_2,$$
$$C_6H_5.N_2|HSO_4 + C_5H_{11}|OH = C_6H_5OH + C_5H_{11}.HSO_4 + N_2.$$

ei der Einw. von Isoamylalkohol auf m-Nitrodiazobenzolsulfat wurden erhalten enzolisovaleriansäurealdehyd, Stickstoff und ein brauner Farbstoff, das *m-Diyazobenzol*, $C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_4(OH).NO_2$. (Amer. Chem. J. **15**. 518—23. Juni. ll. Univ.) BODLÄNDER.

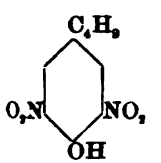
Herzig u. **S. Zeisel**, *Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. Die Konstitution des Tetraäthylphloroglucins.* Das Dibromtetraäthylphloro-, $C_{14}H_{20}Br_2O_3$, zerfällt beim Behandeln mit kochender Alkalilauge zum Teil ler Gleichung:



$$= (H_5C_2)_3.CH.CO.CH.(C_2H_5)_2 + CHBr_2CO_2Na + Na_2CO_3,$$
Tetraäthylaceton

n Na_2CO_3, dibromessigsaures Natrium und *Tetraäthylaceton;* letzteres ist ein ehm riechendes Öl, $K_{758,5}$. 204,9—205,9°, identisch mit dem von C. ULRICH auf em Wege (**92**. I. 937) gewonnenen Prod. Die Dibromessigsäure ist in alkal. atürlich nicht beständig und geht zunächst in Glyoxylsäure über, diese wirkt eduktionsmittel auf einen anderen Teil des Dibromtetraäthylphloroglucins, ert diesen zu Bromtetraäthylphloroglucin (**90**. I. 116) und geht selbst in Oxalüber. Durch die Entstehung des Tetraäthylacetons ist die in obiger Gleichung as Dibromtetraäthylphloroglucin gebrauchte Konstitutionsformel sicher gestellt. tshefte f. Chemie **14**. 376—81. [15/6.*].) FROMM.

Jedlicka, *Über einige Derivate des p-Tertiärbutylphenols. Dinitrotertiärbutyl-*, F. 93°, wird von roter, rauchender HNO_3 (D. 1,5) in Pikrinsäure verwandelt Abspaltung der Butylgruppe. Demnach kommt dem Dinitrokörper die nebenstehende Formel zu. Dinitrobutylphenolmethyläther, F. 101—102°, und Dinitrobutylphenoläthyläther, F. 95—96°, entstehen aus der Silberverb. des Phenols und Jodalkylen; beide bilden blafsgelbe Blättchen, unl. in W., wl. in A. *Dinitrobutylanilin*, gelbe Nadeln, F. 127°, entsteht aus dem Phenol oder dessen Methyläther beim Erhitzen desselben mit konz. NH_3 auf 140° und geht bei der Behandlung mit Zinn u. konz.

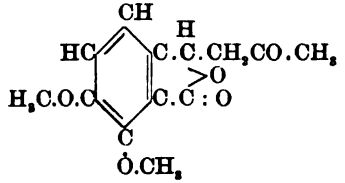


in das *Triamidobutylbenzol*, farblose Prismen, F. 156—157°, wl. in heifsem W.,

ll. in heifsem A., Bzl. u. A., über. Salzsaures Triamidobutylbenzol, $C_{10}H_{17}N_3.2HCl$, sll. in W. und A. Oxalsaures Triamidobutylbenzol, $C_{10}H_{17}N_3.C_2H_2O_4$, swl. in k. A. und W., wl. in heifsem A. Mit Phenanthrenchinon bildet das Triamidobutylbenzol *Phenanthramidobutylphenazin*, orangefarbige Nadeln, F. 219—220°, mit Benzil *Benzilamidobutylphenazin*, schwefelgelbe Nädelchen, F. 124—125°. Triacetyltriamidobutylbenzol, F. 220°, wl. in W., ll. in A., unl. in Ä., wl. in Bzl. *Nitrodiamidobutylbenzol*, rote, lange Nadeln, F. 104—105°, aus verd. A., swl. in heifsem W., sll. in A., Ä., Bzl. und Eg., entsteht durch teilweise Reduktion des Dinitroamidobutylbenzols. Sein salzsaures Salz $C_{10}H_{15}N_3O_2.3HCl$ ist wl. in W., sein schwefelsaures Salz zersetzt sich rasch mit W. Das Nitrodiamin bildet mit Phenanthrenchinon *Phenanthronitrobutylphenazin*, gelbe Nädelchen, F. 235—236°, unl. in W., swl. in A. und Ä., ll. in Bzl., mit Benzil *Benzilnitrobutylphenazin*, bräunliche Blättchen, F. 195—196°, unl. in W., swl. in A. und Ä., ll. in Bzl. *Nitroaximidobutylbenzol*, Blättchen, F. 205°, aus A., unl. in W., ll. in A. und Bzl.. entsteht aus dem Nitrodiamin und salpetriger Säure und giebt leicht eine Natriumverb. Aus dem Nitrodiamin entsteht mit Acetylchlorid *Nitrobutylphenylenäthenylamidin*, F. 258°, wl. in W., ll. in A. und Ä., mit konz. Ameisensäure entsteht *Nitrobutylphenylenmethenylamidin*, Prismen, F. 261°, mit Benzoylchlorid entsteht keine Anhydrobase, sondern Dibenzoyldiamidonitrobutylbenzol, Nadeln, F. 245—246°, unl. in W., wl. in A., l. in heifsem A. (J. pr. Chem. **48**. 97 bis 112. 27/7. Lab. v. Prof. Merz. Zürich.) Fromm.

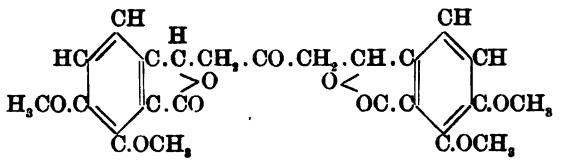
Rud. Wegscheider, *Über Protokatechualdehyd und dessen Überführung in Piperonal.* 1 Tl. Piperonal wird mit 4⅘ Tln. PCl_5 unter Kühlung gemengt. Wenn keine Erwärmung mehr bemerkbar ist, wird langsam angewärmt und 2¼ Stdn. auf 108° erhitzt. Das Prod. bleibt über Nacht stehen, dann wird W. hinzugefügt. Es entwickelt sich HCl, und der anfänglich dickflüssige Kolbeninhalt krystallisiert innerhalb 6 Stunden. Die krystalline Masse wird durch längeres Kochen mit W. zur Lsg. gebracht und die Lsg. mit Ä. erschöpft. Der Ätherrückstand, aus sd. Toluol umkrystallisiert, giebt eine Ausbeute von 80% des angewandten Piperonals an Protokatechualdehyd, F. 153—154°, in k. W. l. (1 : 20), l. in h. A. (1 : 1). Das Bleisalz, $C_7H_4O_3Pb.H_2O$, bildet einen hellgelben, u. M. kryst. Nd., welcher sein W. erst bei 140° vollkommen abgiebt. Das Quecksilbersalz des Protokatechualdehyds entsteht nur bei Anwesenheit von Überschufs an $HgCl_2$, das Oxim ist ll. in W. u. A. Der Protokatechualdehyd bildet zwei Phenylhydrazone, F. 174—175° und F. 121—128°, welche in einander übergeführt werden können und vielleicht stereoisomer sind. Aus Protokatechualdehyd u. Trioxymethylen, aus Protokatechualdehydblei u. Methylenjodid oder auch aus der Quecksilberverb. entsteht kein Piperonal. Die Einw. von Methylenjodid u. Ätzkali auf Protokatechualdehyd im Rohr bei 140° lieferte Piperonal in geringer Ausbeute. (Monatshefte f. Chemie **14**. 382—89. [22/6.*] I. Lab. Univ. Wien.) Fromm.

Franz von Hemmelmayr, *Über das Mekonindimethylketon und das Dimekonindimethylketon.* Beide Körper entstehen nach Goldschmiedt (**91**. II. 930) aus Opiansäure und Aceton (vgl. **92**. II. 830). Vf. findet, dafs bei 18—20° die zu diesen Körpern führende Kondensation fast gar nicht eintritt, während sie bei 30° von statten geht. Das *Mekonindimethylketon:*



wurde mit kochendem Barytwasser behandelt, um zum Bariumsalz der zugehörigen Oxysäure zu gelangen, dabei resultierte ein nicht trennbares Gemenge von Opiansäuresalz u. Oxysäuresalz. Das Gemenge wurde mit HCl zersetzt, die entstandene Lsg. mit Ä. erschöpft und der Ätherrückstand mit A. gekocht, wodurch Mekonindimethylketon, F. 118°, u. Opiansäureäthyl-ψ-ester, F. 92°, entstehen.

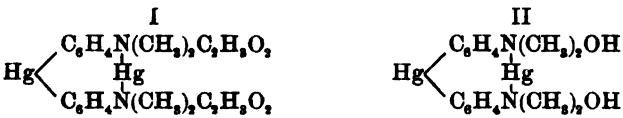
Aus Opiansäure, Aceton und siedendem Barytwasser kann Mekonindimethylketon gewonnen werden. Mit Kaliumpermanganat wird das Mekonindimethylketon zu Opiansäure, Ameisensäure und Essigsäure oxydiert. Von starker KOH wird das Keton nicht angegriffen. Das Phenylhydrazon des Mekonindimethylketons schmilzt bei 159—160°. Ein Dihydrazon entsteht nicht, ebensowenig Oxime. Mit siedendem Bromwasser entsteht *Monobrommekonindimethylketon*, F. 124°, weifse Nadeln aus W. Das *Dimekonindimethylketon:*



F. 150°, wird ebenso wie das andere Keton von siedendem Barytwasser in Opiansäure und Aceton einerseits und die entsprechende Oxysäure andererseits gespalten. Auch konnte das Salzgemenge nicht getrennt werden.

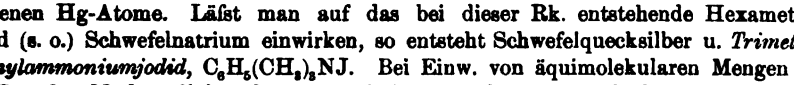
Gegenüber Richard Meyer und Erich Saul (S. 202) und Ephraim (S. 264) reklamiert Vf., der erste gewesen zu sein, der die Verb. eines Laktons mit Phenylhydrazin beobachtete (**92**. II. 830). (Monatshefte f. Chemie **14**. 390—99. [8/7.*] Chem. Lab Univ. Prag.) Fromm.

L. Pesci, *Vom Dimethylanilin abstammende Merkurammoniumbasen.* Läfst man Quecksilberoxyd auf Dimethylanilinacetat oder Dimethylanilin auf Merkuriacetat einwirken, so erhält man das der Formel I entsprechende Diammoniumacetat, das Vf. *p-Merkurodiphenylentetramethylmerkurodiammoniumacetat* nennt, und aus dem sich durch Einwirkung von Kali das in mikroskopischen Prismen krystallisierte Hydrat II darstellen läfst:



Behandelt man das Hydrat mit Jodmethyl, so entsteht das *p-Merkurodiphenylenhexamethyldiammoniumjodid*, $Hg<^{C_6H_4N(CH_3)_2J}_{C_6H_4N(CH_3)_2J}$, aus dem sich durch Einw. von Silberoxyd das Hydrat in Form einer stark kaustischen, die CO_2 der Luft stark absorbierenden Fl. gewinnen läfst. Beim Eindampfen in einer H-Atmosphäre erfolgt Zers. Durch Behandlung des Jodids mit W. und AgCl erhält man das Chlorid; und durch Behandlung der wss. Lsg. des Chlorids mit Merkurichlorid das *Chloromerkurat.*

Das Verhalten des p-Merkurodiphenylentetramethylmerkurodiammoniumhydrats gegen Jodmethyl beweist die verschiedene Stellung der beiden in dieser Base enthaltenen Hg-Atome. Läfst man auf das bei dieser Rk. entstehende Hexamethyljodid (s. o.) Schwefelnatrium einwirken, so entsteht Schwefelquecksilber u. *Trimethylphenylammoniumjodid*, $C_6H_5(CH_3)_3NJ$. Bei Einw. von äquimolekularen Mengen von Na_2S auf p-Merkurodiphenylentetramethylmerkurodiammoniumhydrat verliert dieses sein als Merkurammonium gebundenes Hg als HgS u. verwandelt sich in *p-Merkurodimethylanilin*, $Hg[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$:



Das Merkurodimethylanilin entspricht dem von SCHENK und MICHAELIS beschriebenen Präparate. Das p-Merkurodiphenylenhexamethyldiammoniumchlorid verliert bei Einw. von Brom sein Hg als Bromid und geht in *p-Bromtrimethylphenylammoniumchlorid* über, dessen Chloroplatinat die Zus. $[C_6H_4Br(CH_3)_3NCl]_2PtCl_4$ hat. Durch Einw. von Jodmethyl auf das nach SCHENK und MICHAELIS dargestellte Merkurodimethylanilin erhält man das *p-Merkurodiphenylenhexamethyldiammoniumjodid*, $Hg[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2$, identisch mit dem oben erwähnten Prod. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 433—40.) SACHSSE.

A. Miolati, *Zur Kenntnis des Parafuchsins.* (Gaz. chim. ital. **23**. II. 18—21. — C. **93**. II. 437.) BODLÄNDER.

Siro Grimaldi, *Salze des Phenylhydrazins und des α-Methylphenylhydrazins. Jodhydrat*, $C_6H_5NH.NH_2.HJ$. Dasselbe wurde erhalten durch Einw. gasförmiger HJ auf eine äther. Lsg. von Phenylhydrazin oder durch direkte Neutralisierung oder durch Zers. des Phenylhydrazinnatriumsulfonats mit HJ. Das Jodhydrat bildet weiße, glänzende Blättchen, die auch in der Dunkelheit leicht veränderlich sind. Mit Jodkalium und Jodmagnesium entstehen die *Doppelsalze* $C_6H_8N_2KHJ_2$ und $2(C_6H_8N_2)MgH_2J_4$. *Fluorhydrat*, $C_6H_5NH.NH_2.HF$, bildet perlmutterglänzende Krystalle, die sich, im reinen Zustande und vor Licht und Feuchtigkeit geschützt, gut halten. Von dem Fluorhydrat wurden folgende *Doppelsalze* dargestellt: $C_6H_8N_2.KHF_2$; $C_6H_8N.NaHF_2$; $C_6H_8N_2.LiHF_2$ und $(C_6H_8N_2)_2.MgH_2F_4$. Das *Fluorhydrat des α-Methylphenylhydrazins*, $C_6H_5.N(CH_3).NH_2.HF$, bildet weiße, perlmutterglänzende Blättchen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 483—91. [21/5.*].) SACHSSE.

A. G. Perkin, *Hexanitroxanilid.* Das durch die Einwirkung eines Gemisches rauchender HNO_3 und H_2SO_4 auf Oxanilid dargestellte Hexanitroxanilid (**92**. I. 707. 987) geht bei Behandlung mit NH_3 in Trinitroanilin und das Ammoniumsalz von Trinitrophenyloxamid über nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CONH.C_6H_2(NO_2)_3\\ CONH.C_6H_2(NO_2)_3\end{matrix} + 2NH_3 = C_6H_2(NO_2)_3.NH_2 + \begin{matrix}CO.N(NH_4)C_6H_2(NO_2)_3\\ CO.NH_2\end{matrix}.$$

Das *Trinitrophenyloxamid*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.CO.CO.NH_2$, schm. bei 257° u. Zers. und bildet farblose Nadeln. In Alkalien l. sich die Verb. mit blutroter Farbe. Das aus der Lsg. in Kalilauge erhaltene Kaliumtrinitrophenyloxamid, $C_6H_2(NO_2)_3.NK.CO.CO.NH_2$, bildet scharlachrote Blättchen mit goldenem Glanz; ganz ähnlich sind die Natrium- und Ammoniumverbb. Ein k. Gemisch von rauchender H_2SO_4 und HNO_3 verwandelt Trinitrophenyloxamid in *Trinitroxanil* nach der Gleichung:

$$C_6H_2(NO_2)_3.NH.CO.CONH_2 = C_6H_2(NO_2)_3.N<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix} + NH_3.$$

Trinitroxanil bildet farblose, bei 146° schm. Tafeln; es löst sich mit blutroter Farbe in NH_3, und aus der Lsg. wird Trinitrophenyloxamid regeneriert. Bei Erhitzung mit HCl oder H_2SO_4 zerfallen Trinitroxanil und Trinitrophenyloxamid in Trinitranilin und Oxalsäure. — Bei Erhitzung von *Hexanitroxanilid* mit H_2SO_4 und HNO_3 wird es nicht höher nitriert, sondern in Trinitrobenzol, F. 121°, verwandelt. Bei gleicher Behandlung von Dinitroxal-o-toluidid entsteht *Dinitrotoluol*, aus Dinitroxal-p-toluidid dagegen *Dinitrobenzoësäure*. — Um zu prüfen, ob *Hexanitrocarbanilid* eine ähnliche Rk. mit NH_3 giebt, wie Hexanitroxanilid, wurde dasselbe durch die Einw. eines Gemisches von HNO_3 und H_2SO_4 auf Tetranitrocarbanilid dargestellt; es ist farblos und schmilzt bei 203° u. Zers. Bei höherer Temperatur entsteht ein Sublimat von Trinitranilin. In diesen Körper wird Hexanitrocarbanilid auch durch wss. NH_3 verwandelt, ohne Bildung eines Zwischenprod. (J. Chem. Soc. London **63**. 1063—69. Leeds. Yorkshire. College.) BODLÄNDER.

Angelo Angeli, *Konstitution der Nitrosite.* In seiner letzten Mitteilung (S. 48) hat Vf. gezeigt, daſs Safrol salpetrige Säure addieren kann, und daſs das Prod. von der empirischen Formel $(CH_2O_2).C_6H_3.C_3H_5.N_2O_3$ in zwei Modifikationen, einer in Alkalien unl. und einer in Alkalien l. Form bestehen kann. Die in Alkalien unl. Form mit dem F. 130° nennt Vf. *α-Nitrosit*, die in Alkalien l. Form *β-Nitrosit.* Bekanntlich geben einige Verbb. $RH.N_2O_3$ mit organischen Basen NHR die sogen. Nitrolamine und verhalten sich, als ob ihnen die Formel $R{<}^{NOH}_{O(NO)}$ zukäme. Das α-Nitrosit des Safrols zeigt dagegen bei dieser Rk. ein ganz verschiedenes Verhalten, wie Vf. an dem Piperidin und Phenylhydrazin zeigt. Mit *Piperidin* erhält man eine in weiſsen Nädelchen krystallisierende Substanz, die unter Braunfärbung bei 83° schm. und keine oder nur sehr schwache basische Eigenschaften hat. Ihre Zus. ist $C_{15}H_{20}N_2O_4$. In ähnlicher Weise erhält man mit *Phenylhydrazin* die bei 87° schm. Verb. $C_{16}H_{17}N_3O_4$.

Läſst man auf das β-Nitrosit konz. HCl einwirken, so entwickelt sich Gas, und man erhält die bei 86° schm. Verb. $C_{10}H_9NO_5$, die sich in verd. Alkalien l. Die alkal. Lsg. reduziert leicht ammoniakalische Ag-Lsg. und giebt mit Phenylhydrazin ein krystallinisches Produkt, $C_{16}H_{15}N_3O_4$, F. 86°, das wahrscheinlich ein Hydrazon ist und sich von dem oben erwähnten Hydrazid nur durch ein Minus von 2 Atomen H unterscheidet.

Diese Rkk. gestatten mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die Konstitution dieser Verbb. festzustellen. Bei der Bildung von $(CH_2O_2).C_6H_3.C_3H_4.NO_3$ (durch Einw. von HCl auf β-Nitrosit) tritt wahrscheinlich Hydroxylamin aus. Eine Formel wie $(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.C(=NOH)—COOH$ muſs ausgeschlossen werden, weil die Verb. in Alkalicarbonaten unl. ist. Andererseits macht die Leichtigkeit, mit der die Verb. auf Phenylhydrazin reagiert, es wahrscheinlich, daſs es sich um ein Aldehyd oder Keton handelt. Daher sind folgende vier Formeln in Betracht zu ziehen:

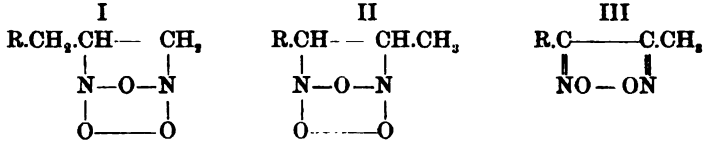
1. $(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CH(NO_2).COH$.
2. $(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CO.CH_2(NO_2)$.
3. $(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CH(ONO).COH$.
4. $(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CO.CH_2(ONO)$.

Die alkal. Lsg. der Substanz wird auch nach vieltägigem Stehen nicht verändert, daher sind die Formeln 3. u. 4. auszuschlieſsen, weil sie Äther der salpetrigen Säure darstellen, die durch Einwirkung des Alkalis verseift werden müſsten. Die Formeln 1. und 2. verdienen den Vorzug, und mit Rücksicht auf die Leichtigkeit, mit der ammoniakal. Ag-Lsg. reduziert wird, ist Formel 1 die wahrscheinlichste. Auch die Löslichkeit der Substanz in Alkalien erklärt sich damit, da man aus den Unterss. von V. Meyer weiſs, daſs die Gruppe —CH—NO_2 mehr oder weniger saure Eigenschaften verleiht. Das β-Nitrosit ist sonach das entsprechende Oxim und erhält die Formel $(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CH(NO_2).CH(NOH)$.

Für die Verbb., die sich durch Einw. organischer Basen auf das α-Nitrosit bilden, giebt es zwei wahrscheinliche Formeln, z. B. für die Piperidinverbindung:

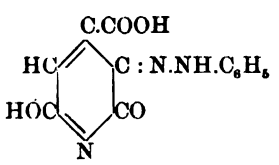
$$(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CH(NO_2).CH_2(NC_5H_{10}) \text{ oder}$$
$$(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CH(NC_5H_{10}).CH_2(NO_2).$$

Was die Konstitution des α-Nitrosits anlangt, so scheint die Formel I von allen Rkk. am besten Rechenschaft zu geben; durch molekulare Umlagerung geht dieselbe in die Formel für das β-Nitrosit über. Auch das Nitrosit des Isosafrols besitzt eine analoge Struktur (II), wie Vf. im vorigen Jahre gezeigt hat, und zwar namentlich auf Grund der Thatsache, daſs die Substanz durch Kochen mit A. leicht 1 Mol. H_2O verliert, um ein Prod. zu geben, dem unzweifelhaft die Formel III zukommt (Der Abkürzung wegen ist in den folgenden Formeln (R = $(CH_2O_2).C_6H_3$ gesetzt):



Dem Nitrosit des Terpinens giebt WALLACH die Formel $C_{10}H_{15}{<}^{NOH}_{O(NO)}$ oder $C_{10}H_{16}{<}^{NO}_{O(NO)}$, weil diese Verb. mit Basen unter Elimination von salpetriger Säure Nitrolamine giebt. Aber auch das Nitrosit des Isosafrols verhält sich in analoger Weise, obwohl es mit aller Wahrscheinlichkeit 2 Atome N an zwei C-Atome gebunden enthält. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 539—45. [3/6.*].) SACHSSE.

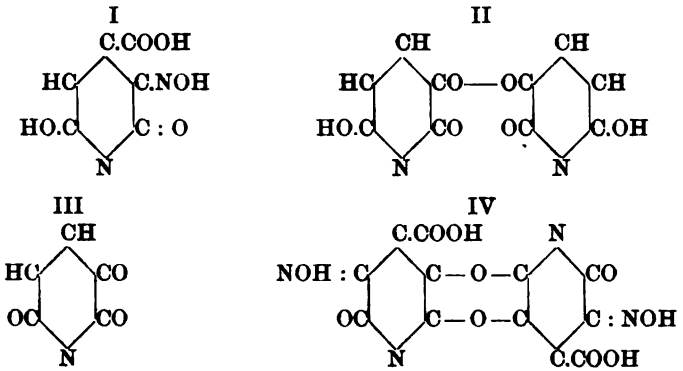
W. J. Sell und **T. H. Easterfield**, *Studien über Citrazinsäure. Teil I.* Zur Gewinnung von Citrazinsäure eignet sich besser als die von den Vff. (**93**. I. 83) beschriebene Methode die Darst. von *Citrazinamid* durch Erhitzung von trockener Citronensäure mit 3 Molekülen Harnstoff auf 155—160°. Das Bariumsalz desselben hat die Formel $(C_6H_5N_2O_3)_2Ba + 6H_2O$, das Ammonium- und das Kaliumsalz sind wasserfrei, das Natriumsalz krystallisiert mit 2 Mol. W. Beim Kochen von Citrazinamid mit Essigsäureanhydrid entsteht *Diacetylcitrazinamid*, $C_6H_4(C_2H_3O)_2N_2O_3$, F. 183 bis 185°. Beim Kochen von Citrazinamid mit konz. HCl entsteht *Citrazinsäure*; deren neutrales u. saures Ammoniumsalz haben je 1 Mol. W., das normale Kalium- und Natriumsalz sind wasserfrei und das saure Natriumsalz hat 2 Mol. W. Beim Einleiten von Chlor in W., in welchem frisch gefällte Citrazinsäure suspendiert ist, wird dasselbe unter Erwärmung absorbiert, und es entsteht *Trichlorcitrazinsäure*, $C_6H_2Cl_3NO_4 + H_2O$, welche in schönen Rhomboedern krystallisiert. Dieselbe giebt mit Phenylhydrazin das *hydraxochlorcitrazinsaure Phenylhydrazin*, $C_6H_2(:N.NH.C_6H_5)$. $ClNO_4.C_6H_5.NH.NH_2$. *Tribromcitrazinsäure* ist dem Trichlorderivat ähnlich. Bringt man in eine schwach mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von Natriumcitrazinat eine Lsg. von Diazobenzolchlorid, so entsteht sofort das Natriumsalz der Hydrazosäure, $C_{12}H_8NaN_3O_4 + 6H_2O$, als wl., hellgelber, krystallinischer Nd. Die *Hydrazosäure* verkohlt bei 230° und hat wahrscheinlich die Konstitution:



es ist aber noch nicht gelungen, dieselbe in ein Pyrazolon überzuführen.

Mit Kaliumnitritlsg. giebt Citrazinsäure eine Blaufärbung. Um den blauen Farbstoff zu untersuchen, haben die Vff. die Rkk. zwischen Citrazinzäure und nitrosen Säuren geprüft u. gefunden, daſs die Prodd. je nach den Versuchsbedingungen variieren. Mit Kaliumnitrit in saurer Lsg. entsteht wahrscheinlich zuerst *Isonitrosocitrazinsäure*, $C_6H_4N_2O_5 + H_2O$. Diese zersetzt sich in ein bronzegrünes *Chinhydron* der Zus. $C_5H_3.NO_3 + H_2O$, wenn das Nitrit nicht im Überschuſs zugegen ist. Ist letzteres der Fall, so entsteht durch direkte Oxydation eine beständige gelbe, zweibasische Säure der Formel $C_6H_2N_2O_5 + 4H_2O$. Leitet man in Ggw. von Luft Stickoxyd in eine wss. Suspension von Citrazinsäure, so entstehen *Nitroso-* und *Isonitrosocitrazinsäure* und durch Oxydation der letzteren die gelbe zweibasische Säure. Behandelt man die wss. Suspension der Citrazinsäure mit den aus Arsentrioxyd u. HNO_3 entwickelten Dämpfen, so wird Isonitrosocitrazinsäure gebildet, und deren Mutterlauge scheidet das Ammoniumsalz der gelben zweibasischen Säure aus. Die Isonitrosocitrazinsäure hat wahrscheinlich die Konstitution I, das bronzegrüne Derivat derselben ist dann als ein $\alpha\beta'$-Chinhydro-α'-ketopyridin der Formel II aufzufassen. In h. W. und in Alkalien l. es sich mit blauer Farbe. Das Chinhydron wird durch HNO_3 in

das entsprechende Chinon, $C_5H_2NO_2$, verwandelt, welches die Konstitution III besitzt. Mit Essigsäureanhydrid giebt das Chinhydron ein Acetylderivat, $C_5H_2(C_2H_3O)NO_2$. Die gelbe zweibasische Säure, welche durch Oxydation von Isonitrosocitrazinsäure



entsteht, hat vermutlich die Formel IV. Ihr neutrales Silbersalz, $C_6Ag_2N_2O_5$, ist wasserfrei, das saure hat 2 Moleküle W. Die durch Stickoxyd u. Luft aus Citrazinsäure entstehende, als Nitrosocitrazinsäure bezeichnete Verb. hat die empirische Formel $C_6H_4N_2O_5.H_2O$ und ist noch nicht genauer untersucht. (J. Chem. Soc. London **63**. 1035—51. Cambridge.) BODLÄNDER.

W. B. Shober, *Über die Zersetzung von Diazoverbindungen. VII. Über die Reaktion von Alkoholen auf p-Diazobenzolsulfosäure* (vgl. PARKS, S. 203). Bei der Zers. von p-Diazobenzolsulfosäure mit Methylalkohol bei 450 mm Minderdruck entsteht nur Benzolsulfosäure; bei 30 Atmosphären Überdruck und 160° entsteht nur Methoxybenzolsulfosäure. Bei gewöhnlichem Druck und Überdrucken bis zu 850 mm entstehen beide Säuren. Durch Äthylalkohol u. Propylalkohol bildete sich bei verschiedenen Drucken bis zu 850 mm Überdruck nur Benzolsulfosäure. — Um die nach der beschriebenen Rk. erhaltene Methoxybenzolsulfosäure mit der aus Anisol dargestellten zu vergleichen, wurde letzteres mit H_2SO_4 erhitzt. Es wurde dabei aber nur Anisoldisulfosäure erhalten. — Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf p-Methoxybenzolsulfoamid werden die Methoxy- und Sulfoamidgruppen unter Bildung von m-Dinitrobenzol, F. 89,9°, durch Nitrogruppen ersetzt. (Amer. Chem. J. **15**. 379—91. Juni. JOHNS HOPKINS Univ. Lab. v. REMSEN.) BODLÄNDER.

C. Stöhr, *Herrn Dennstedt zur Antwort.* Vf. polemisiert gegen die „Erwiderung" DENNSTEDT's (S. 441). (J. pr. Chem. **48**. 191—92. 27/7. Kiel.) FROMM.

Raphael Meldola und **F. W. Streatfeild**, *Einige Peridérivate des Naphtalins.* Als Ausgangsprodukt für die Darst. von Peridibromnaphtalin bereiten die Vff. aus α-Naphtylamin nach der Methode von NÖLTING und COLLIN (1884) *Peritronaphtylamin.* Dieses wurde nach der SANDMEYER'schen Methode in *Perinitrobromnaphtalin*, $C_{10}H_6Br.NO_2$, verwandelt, welches strohgelbe Nadeln vom F. 99—100° bildet. Durch deren Reduktion mittels Zinkstaub und Essigsäure in k. alkoh. Lsg. entsteht *Peribromnaphtylamin*, $C_{10}H_6Br.NH_2$, weiße Nadeln vom F. 89—90°, das durch Kochen des Diazoprod. mit H_2SO_4 in *Peribromnaphtol*, $C_{10}H_6Br.OH$, F. 60—61°, farblose Tafeln, verwandelt wurde. Mischt man eine alkal. Lsg. desselben mit einer Lsg. von Diazobenzolchlorid, so entsteht ein Gemisch von zwei Azoverbb., von denen die eine in k. Alkalien l., die andere unl. ist, die l. Verb. bildet rote Nadeln mit grünem Schimmer und hat F. 197° und die Zus. $C_6H_5N_2.C_{10}H_5Br.OH$, die unl. hat kupferartigen Glanz, die Zus. $OH.C_{10}H_4Br(N_2C_6H_5)_2$ und schm. bei 222°. *Peridibrom-*

naphtalin wurde aus Peribromnaphtylamin nach der Methode von SANDMEYER h
halten. Es krystallisiert in farblosen Rhomboedern vom F. 108,5—109° und gi
zwei Sulfosäuren, deren Sulfoamide bei 229—230° schm. Täfelchen, resp. bei 251—
schm. flache Nadeln bilden. Bei der Nitrierung geht Peridibromnaphtalin in ein
96—99° schm. Gemisch von zwei isomeren Nitroderivaten über. — Kocht man di
alkoh. Lsg. des Perinitronaphtylamins mit der berechneten Menge Benzaldehyd,
entsteht das bei 128° oder 133° schm., in okerfarbigen Schuppen krystallisiere
Benzylidenperinitronaphtylamin, $NO_2.C_{10}H_6.N:CH.C_6H_5$, aus welchem bei der R
duktion immer nur harzige Produkte entstanden. Es war deshalb nicht möglich, d
Diazotierung des Amidoderivates und Kombination mit einem Phenol oder Amin
einem Naphtotriazin der Perireihe zu gelangen. (J. Chem. Soc. London **63**. 1054—
BODLÄNDER.

W. Rudevitsch, *Untersuchung eines Dekanaphtens aus der kaukasischen Naph*
(Vorl. Mitt.) Das Dekanaphten, K. 168—170°, wurde chloriert u. gab zwei Chlori
K. 213—215° und 215—218°, welche vom Methylchlorid verschieden sind. Die beid
Chloride wurden in Naphtylene, K. 167—168° und 169—172°, übergeführt. Du
Überführung derselben in das Dibromid und Erhitzen der Dibromide mit Chi
wurden Naphtylene regeneriert. Durch Erhitzen der Dekanaphtylene mit wa
freiem Kupfersulfat entsteht ein KW-stoff $C_{10}H_{16}$ vom K. 173—176°.

Neben den Naphtylenen entsteht der Essigester des *Dekanaphtylenalkohols*
K. 237,5—239,5°, welcher zu Dekanaphtylenalkohol, K. 220—227°, verseift wurde. D
Dekanaphten aus Naphta und BERKENHEIM's Menthonaphten sind nicht identi
(J. pr. Chem. **48**. 188—91. Juni. Moskau.) FRO

Ad. Claus, *Zur Kenntnis des Chinolins und seiner Derivate* (124). Die Ori
tierungsbeziehungen bei der Substituierung des Chinolins sind dadurch beson
kompliziert, daſs die Natur des einzuführenden Substituenten selbst für die Ori
tierungsfolge in Betracht kommt, so folgen nicht nur Nitro- und Sulfogruppen u
gleichen Umständen verschiedenen Substitutionsregelmäſsigkeiten, sondern a
Chlor und Brom zeigen Unterschiede bei der Substitution. Nitro- und Sulfo
treten beim einfachen Chinolin immer an den stickstofffreien Kern. Das erste Br
atom tritt beim Chinolin und den meisten seiner Derivate in die γ-Stellung
Pyridinringes, dagegen ist es bis heute noch nicht gelungen, das γ-Chlorchinolin
zustellen. Bei den im stickstofffreien Kern substituierten o- und p-Oxychinol
treten Brom und Chlor nicht in die γ-Stellung, sondern von der Hydroxylgru
aus in die ana-Stellung. Beim Eintritt des dritten Halogenatoms in o-Oxychi
tritt das Brom in die γ-Stellung, ein analoges γ-chloriertes Produkt ist nicht zu
reichen gewesen. Bei der Einführung eines Sulforestes tritt die orientierende Wirk
des Broms und Hydroxyls nicht in Erscheinung, es werden stets ana-Sulfos
gebildet. Wenn in o-Stellung, eine Sulfogruppe vorhanden ist, so hängt es von
Versuchsbedingungen ab, ob das Brom in den Benzol- oder Pyridinkern tritt.
pr. Chem. **48**. 135—40. im Juli. Univ.-Lab. Freiburg i. B.) FRO

Ad. Claus und **M. Schöller**, *o-Chlorchinolin* (125). (Inaug. Diss. Freiburg i
1890.) Aus o-Chloranilin, Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure sowohl, als a
bei der trockenen Dest. der Chinolin-o-sulfosäure mit NaCl wird das gleiche o-Ch
chinolin, K. 288°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., CS_2, l. in W., als farbloses Öl erha
Sein salzsaures Salz, sll. in W. und A., schm. im Krystallwasser bei 96—97°, u
dem Trocknen gegen 176°, das Platindoppelsalz krystallisiert mit $2H_2O$ und sch
nach Abgabe des W. bei 235° unter Zers.; das salpetersaure Salz, l. in A., sll. in
schm. im Krystallwasser bei 86—87°; das chromsaure Salz krystallisiert aus W.
orangefarbigen Blättchen, F. 160—161° unter Zers. Das o-Chlorchinolinjodmethyl
F. 165°, entsteht schon in der Kälte, leichter in der Wärme; das Chlormethylat sch

bei 140°, dessen Platindoppelsalz bei 248° unter Zers. Beim Nitrieren unter verschiedenen Bedingungen entsteht das *ana-Nitrochlorchinolin*, Nadeln, F. 144°, unl. in W. und k. A., l. in h. A. und Ä., sein Platindoppelsalz schm. bei 260° unter Zers., Jodmethylat und Salze waren nicht erhältlich; bei der Reduktion mit Zinnchlorid und alkoh. HCl entsteht *ana-Amido-o-chlorchinolin*, Nadeln, F. 152°, zl. in h. W., ll. in A. und Ä., sein Hydrochlorat, rote Säulen, schm. bei 175°, sein Platindoppelsalz kryst. mit $2H_2O$; beim Diazotieren entsteht das o-Chlorchinolin-ana-diazochlorid, welches mit Kupferchlorür in das bereits bekannte o-ana-Dichlorchinolin, F. 94°, übergeführt wird. Mit rauch. H_2SO_4 wird o-Chlorchinolin bei höherer Temperatur in *o-Chlorchinolin-ana-sulfosäure*, Nadeln mit $2H_2O$, übergeführt, deren Ammoniumsalz all. in W., deren Natriumsalz all. in W., deren Bariumsalz zl. in W., deren Silbersalz wl. in W., deren Kupfersalz ll. in W. ist. o-Chlorchinolin-ana-sulfosäureäthylester schm. bei 140°. (J. pr. Chem. **48**. 140—51. im Juli. Univ.-Lab. Freiburg i. B.)
FROMM.

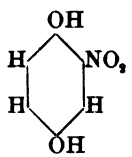
Ad. Claus und **H. Howitz**, *o-Bromchinolin* (126). Dasselbe ist eines farbloses Öl, K. 302—304°, seine HCl-, HBr- und HNO_3-Salze sind ll. in W.; sein Platindoppelsalz krystallisiert aus A. wasserfrei, aus W. mit $3H_2O$ und schm. trocken bei 252°. Das o-Bromchinolinjodmethylat, F. 280—287° unter charakteristischer Dissociation, entsteht neben einem Polyjodid, F. 165°, bei 100—110° im Rohr, das Jodäthylat schm. bei 153°. Beim Nitrieren des o-Bromchinolins entsteht *ana-Nitro-o-bromchinolin*, F. 137—138°, dessen Salze unbeständig sind, und dessen Jodmethylat nicht erhalten werden konnte; aus demselben entsteht durch Zinnchlorür und HCl das *ana-Amido-o-bromchinolin*, gelbe Nadeln, F. 128—130°, dessen Platindoppelsalz sich zers., ohne zu schm. Beim Diazotieren dieses Amids und darauffolgendes Behandeln mit Kupferbromür entstehen zwei Verbb., die durch fraktionierte Fällung aus saurer Lsg. getrennt werden, ein Körper der bei 162° schm. und noch nicht untersucht ist, und das ana-o-Dibromchinolin, F. 127°, aus A. Aus γ-Bromchinolin entsteht bei der Nitrierung neben ana-Nitro-γ-bromchinolin ein zweites Nitroderivat, F. 124°, welches kein Jodmethylat bildet und daher für ein o-Nitroderivat gehalten wurde. Dieser Körper wurde zu *o-Amido-γ-bromchinolin*, F. 107—108°, all. in A., dessen HCl-Salz bei 252° schm., reduziert und durch Diazotieren und Behandeln mit Kupferbromür in das bereits bekannte o-p-Dibromchinolin, F. 89—90°, übergeführt. Demnach ist jener Körper vom F. 124° das *o-Nitro-γ-bromchinolin*. (J. pr. Chem. **48**. 151—60. im Juli. Univ.-Lab. Freiberg. i. B.)
FROMM.

Ad. Claus und **P. Grau**, *Zur Kenntnis der Jodchinoline* (127). Bisher ist das α-Jodchinolin und ein durch Substitution dargestelltes Jodchinolin, F. 63°, bekannt, für welches die γ-Jodchinolinformel wahrscheinlich ist. Vff. haben aus Amidochinolinen durch Diazotieren, Hinzufügen von Jodkaliumlsg. und Behandeln mit Kupferpulver die folgenden Jodchinoline dargestellt. *o-Jodchinolin*, Nadeln, F. 136°, fast unl. in k. W., ll. in A. und Ä., seine Salze sind unbeständig, das salzsaure Salz schm. bei 183°, das Platindoppelsalz wird schon von verd. HCl zur Dissociation veranlaßt; o-Jodchinolin addiert wie o-Nitrochinolin kein Halogenalkyl, während die o-Brom- und o-Chlorverbb. solches addieren; o-Jodchinolin wird selbst von kochender, rauch. HNO_3 nicht angegriffen, sein Dichromat schm. bei 135°, sein Nitrat bei 154° beide unter Zers. *p-Jodchinolin*, F. 88°, swl. in k. W., all. in A. und Ä.; die Salze sind beständiger als die der o-Verb., das Dichromat zers. sich bei 175°, das salzsaure Salz schm. bei 210°, das Platindoppelsalz bei 265° unter Zers.; das Jodmethylat bildet goldgelbe Säulen und Nadeln, die bei 300° weder schm., noch sich verändern. *ana-Jodchinolin*, Nadeln, F. 100°, unl. in k. W., ll. in A., Ä. etc., das Chromat ist ein citronengelber Nd. und schm. bei 165° unter Zers., das salzsaure Salz schm. bei 235°, das Chloroplatinat schm. bei 263° unter Zers., das Jodmethylat schm. bei 245° unter Zers. Das

m-Jodchinolin schm. bei 103°. (J. pr. Chem. **48**. 160—68. im Juli. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B.) FROMM.

Ad. Claus u. **C. Massau**, *Zur Kenntnis des m-Nitrochinolins u. seiner Derivate* (128). (Inaug. Diss. Freiburg i. B. 1891.) *m-Nitrochinolin*, F. 132—133°, wird gewonnen nach dem Verf. von CLAUS und STIEBEL (**88**. 43), es ist sehr wl. in k. A., ll. in Ä., l. in Tetrachlorkohlenstoff; sein Jodmethylat, F. 231—233°, bildet dunkelrote Krystalle, sein Chlormethylat schm. bei 212—213°, sein Methylnitrat schm. bei 170° unter Zers., sein Jodäthylat, F. 220° unter Zers., bildet orangerote Krystalle. Das *m-Amidochinolin*, gewonnen durch Reduktion des Nitroprod., schm. bei 188—190°, sein Platinchloriddoppelsalz schm. bei 225° unter Zers. Durch Diazotieren sowohl, als auch durch Erhitzen mit konz. HCl auf 220° läfst sich die Amidoverb. in das *m-Oxychinolin*, F. 238—240°, überführen, welches mit dem von SKRAUP als m-Verb. angesprochenen Prod. identisch ist. m-Brom- und m-Chlorchinolin, welche aus dem Amidochinolin gewonnen wurden, erwiesen sich identisch mit den früher als m-Derivate angesehenen Produkten. (J. pr. Chem. **48**. 170—79. im Juli. Univ.-Lab. Freiburg i. B.) FROMM.

K. Elbs, *Über Nitrohydrochinon* (129). Eine Lsg. von 35 g o-Nitrophenol, 50 g NaOH und 50 g überschwefelsaurem Ammonium bleibt 5 Tage stehen, dann wird angesäuert, mit Dampf das übrige Nitrophenol abgetrieben, nach dem Erkalten filtriert und mit Ä. ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand besteht aus *Nitrohydrochinon*, F. 133—134°, aus W., sll. in Ä. und A., l. in Eg., wl. in W., swl. in Bzl. und PAe. Durch Molekulargewichtsbestimmung wurde festgestellt, dafs der Körper monomolekular ist; er bildet zwei Reihen von Salzen saure von brauner und neutrale von veilchenblauer Farbe, die Oxydation zum Chinon gelingt nicht. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht Diacetylnitrohydrochinon, F. gegen 86°, unl. in W., sll. in kochendem A., von k. NaOH und von konz. H_2SO_4 wird das Diacetylprodukt verseift. HNO_3 (D. 1,5) verändert das Diacetylprodukt bei 0° nicht, bei 15—20° zerstört sie dasselbe völlig. Mit Benzoylchlorid u. NaOH wird das Nitrohydrochinon in Dibenzoylhydrochinon, F. 140—142°, unl. in W., l. in sd. A., sll. in sd. Bzl., verwandelt. Das Dibenzoylprodukt läfst sich nitrieren, aber nur im Benzoylrest, nicht im Hydrochinonrest. Mit Methyljodid und Ätzkali geht das Nitrohydrochinon in den bekannten Nitrohydrochinonmonomethyläther, F. 71°, unl. in NaOH, über. Demnach kommt dem Nitrohydrochinon die nebenstehende Formel zu. Das überschwefelsaure Ammonium

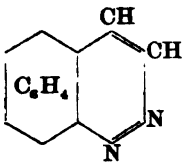


reagiert nach der Gleichung:

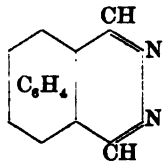
$$2NH_4SO_4 + H_2O = 2NH_4HSO_4 + O.$$

(J. pr. Chem. **48**. 179—85. [27/7.] Univ.-Lab. Freiburg i. B.) FROMM.

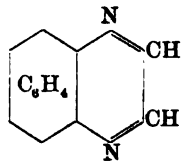
Max Busch, *Synthetische Versuche über Stickstoffkohlenstoffringe aus o-Amidobenzylamin und seinen Derivaten.* In der Einleitung behandelt Vf. die Stickstoffkohlenstoffringe im allgemeinen. Es wird u. a. hingewiesen auf die Synthese des Chinolins aus der o-Amidophenylpropiolsäure von A. v. BAEYER (1879), auf die Arbeiten von KÖRNER hinsichtlich der Beziehungen des Pyridins zum Benzol, auf die FRIEDLÄNDER'schen, SKRAUP'schen u. KNORR'schen Synthesen, auf die Unterss. von L. RÜGHEIMER (Trichlorchinoline), von S. GABRIEL (Isochinolin). Durch Ersatz einer zweiten Methingruppe des Chinolins im stickstoffhaltigen Ringe durch Stickstoff sind folgende vier Isomere möglich:



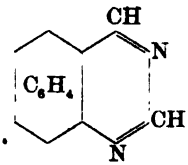
Cinnolin
(α-Ojazin)



Phtalazin
(β-Ojazin)

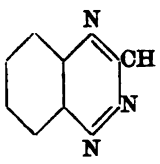


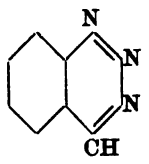
Chinoxalin
(Piazin)



Chinazolin
(Miazin),

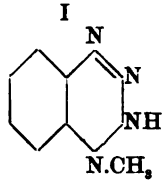
und weist die Litteratur zahlreiche Vertreter dieser Körperklassen auf. Hingewiesen sei u. a. auf die Arbeiten von V. v. RICHTER, Vf. u. KLETT (**92**. II. 720), LIEBERMANN, HINSBERG, KÖRNER, P. GRIESS (1869), WEDDIGE mit Schülern (**87**. 1374), C. PAAL u. M. BUSCH (**89**. II. 977). Bei Ersatz von drei Methingruppen in einem u. demselben Atomring des Naphtalins durch Stickstoff sind zwei Isomere möglich:





α-Phentriazin und β-Phentriazin.

I



Arbeiten hierüber u. a. von A. BISCHLER (**90**. I. 33), E. BAMBERGER u. E. WHEELWRIGHT (**93**. I. 94), A. WEDDIGE und FINGER (**87**. 532; **88**. 1031). Schliefslich berichtet A. HEMPEL (**90**. I. 761) über ein Phentetrazin (I).

Vf. studierte die o-Amidobenzylamine und Derivate zum Zweck synthetischer Verss. über Stickstoffkohlenstoffringe:

Die Darst. der o-Amidobenzylamine geschah nach dem SÖDERBAUM'schen u. WIDMANN'schen Reduktionsverf. (Zinkstaub u. Eg. bei niederer Temperatur) aus den Nitrobenzylaminen, und lassen sich die Reduktionsprodd. von als Nebenprod. auftretenden Indazolen leicht trennen. Der Charakter der o-Amidobenzylamine, $C_6H_4(NH_2)^1(CH_2.NHR)^2$, wird wesentlich durch die Natur des Substituenten R bedingt. Das o-Amidobenzylamin und dessen Derivate mit aliphatischem Alkyl sind flüssige Verbb. mit ausgesprochen basischen Eigenschaften. Die Derivate der aromat. Reihe krystallisieren gut, sind weniger basisch, geben mit Säuren beständige Salze. In den Nitrobenzylnaphtylaminen schliefslich ist der basische Charakter so sehr abgeschwächt, dafs sie keine beständigen Salze mehr bilden können.

Mit Aldehyden kondensieren sich die o-Amidobenzylaminbasen sehr leicht, und zwar tritt bei dem o-Amidobenzylamin selbst der Sauerstoff des Aldehyds mit je einem Wasserstoffatom der beiden Amidogruppen als W. unter Bildung eines vierfach hydrierten Chinazolins aus:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2.NH_2\end{matrix} + XCHO = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}NH-CHX\\CH_2-NH\end{matrix}.$$

Benzaldehyd liefert hierbei das *β-Phenyltetrahydrochinazolin* (F. 101—102°, silberglänzende Nadeln oder schmale Blättchen aus sd. Lg.; identisch mit der von C. WOLFF erhaltenen Verb.). Bei den Substitutionsprodd. des Amidobenzylamins resultieren dagegen bei der Aldehydkondensation wirkliche Benzylidenverbb., indem zwischen dem Aldehyd und der am Kern befindlichen Amidogruppe die Vereinigung stattfindet:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2.NHR\end{matrix} + XCHO = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}N:CHX\\CH_2.NHR\end{matrix}.$$

Das β-Phenyltetrahydrochinazolin sowohl als auch die Kondensationsprodd. der substituierten o-Benzylendiamine mit Aldehyden sind gegen Säuren sehr unbeständig. Verd. Mineralsäuren zerlegen dieselben in ihre Komponenten.

Letztere Benzylidenverbb. nehmen bei der Reduktion mit metallischem Natrium in alkoh. Lsg. unter Übergang der Doppelbindung zwischen Base und Aldehydrest in eine einfache zwei Atome Wasserstoff auf:

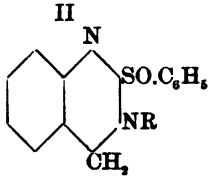
$$C_6H_4\langle{}^{N:CHX}_{CH_2.NHR} + H_2 = C_6H_4\langle{}^{NH.CH_2X}_{CH_2.NHR}.$$

Mit Ausnahme des o-Amidobenzyl-p-chloranilins und des entsprechenden Bromderivates geben die o-Benzylendiamine mit Carbonsäuren diacylierte Abkömmlinge.

Beim kurzen Erhitzen (Wasserbad) der o-Nitrobenzylamine mit Benzolsulfochlorid entstehen glatt die Nitrobenzylaminphenylsulfone, welche bei der Reduktion jedoch nicht in Anhydroverbb. (II), sondern in die entsprechenden Amidobasen (III) übergeführt werden:

$$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH_2.NHR} + C_6H_5SO_2Cl = HCl + C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH_2.\dot{N}.R.}SO_2.C_6H_5$$

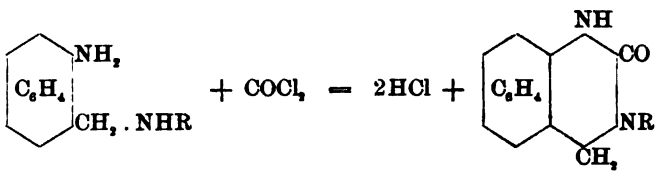
II

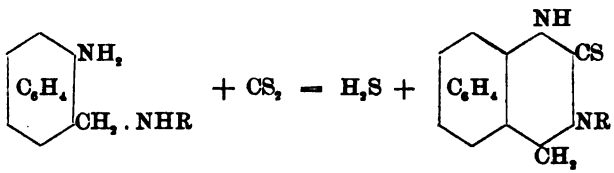


III

$$C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{CH_2.\dot{N}R}SO_2.C_6H_5.$$

Phosgen und Schwefelkohlenstoff bilden mit den o-Benzylendiaminen Harnstoffe mit sechsgliedrigen Ringkomplexen, Derivate des Chinazolins (Verbindung beider Amidogruppen durch ein Kohlenstoffatom).





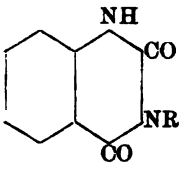
Diese weitere Synthese von Chinazolinderivaten läfst eine sehr ausgedehnte Anwendung zu. Die so erhaltenen Keto- und Thiochinazoline sind nicht identisch mit jenen, welche Söderbaum und Widmann aus den entsprechenden Harnstoff- und Thioharnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols erhielt, obwohl gemäfs den Bildungsgleichungen Körper mit gleicher Konstitution resultieren sollten.

Die Thiochinazoline werden durch Erhitzen (150°, Rohr) mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in mit den aus Phosgen u. den entsprechenden Amidobenzylaminen erhältlichen Harnstoffderivaten identische Verbb. übergeführt.

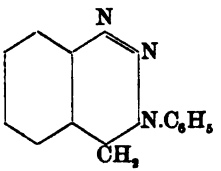
Durch energische Reduktion findet in den Thiochinazolinen Ersatz des Schwefels durch Wasserstoff unter Bildung von Tetrahydrochinazolinen (**89**. II. 977) statt.

Sowohl die Keto- wie auch die Thiochinazoline werden durch $KMnO_4$ zu den gleichen Diketoverbb. (IV) oxydiert.

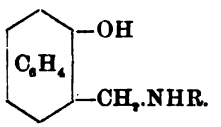
IV



V

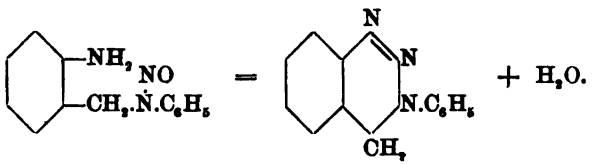


VI

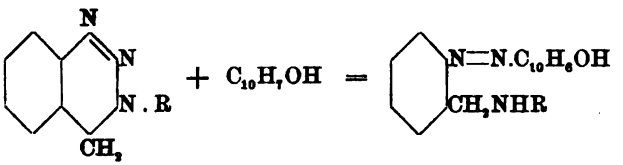


Gegen Säuren u. Alkalien verhalten sich die Keto- u. Thiotetrahydrochinazoline mit Ausnahme der aus dem o-Amidobenzylamin selbst erhältlichen einfachsten Verbb. vollkommen indifferent. — Jodmethyl bewirkt Bildung des HJ-Salzes des betreffenden Methylderivates, und nimmt durch den Eintritt der Methylgruppe an Stelle des Imidwasserstoffes das Molekül wieder ausgesprochen basischen Charakter an.

Bei Einw. von salpetriger Säure auf die salzsauren Salze der o-Benzylendiamine gehen die zunächst gebildeten Diazoverbb. direkt unter Abspaltung von Salzsäure in die *Phentriazine* über. Das Phentriazin (V) entsteht auch durch Behandeln des o-Amidobenzylphenylhydrazins mit salpetriger Säure, indem sich wahrscheinlich intermediär das Nitrosamin des o-Amidobenzylanilins bildet, welches durch Wasserabspaltung in ein Anhydrid, das Triazin, übergeht:



Die β-Phendihydrotriazine sind farblose bis schwach gelbe, basische Verbb., krystallisieren ausgezeichnet, geben mit Mineralsäuren beständige Salze (ausgenommen die schwach basischen, acylierten Derivate), sind sehr unbeständig, zersetzen sich beim Schmelzen unter Stickstoffentwicklung und zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den Diazoverbb. Die wss. Lsgg. der Salze zersetzen sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung und Bildung des betreffenden Oxybenzylamins (VI). Erhitzen mit konz. wss. Halogenwasserstoffsäure führt unter N_2-Entwicklung zu den entsprechenden Halogenderivaten. Mit Aminen und Phenolen entstehen die für die Diazoverbb. charakteristischen, intensiv gefärbten Azokörper. und zwar sowohl bei den freien acylierten Triazinbasen als auch deren Salzen. Überhaupt zeigt sich die Ähnlichkeit mit den Diazoverbb. zumeist bei den Derivaten, in welchen R durch einen Säurerest vertreten ist. Beim β-Naphtol verläuft der Vorgang nach der Gleichung:



Die Farbstoffe werden normal unter Lsg. der Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen reduziert, wobei Zerfall in das Amidobenzylaminderivat und das betr. amidierte Phenol oder Amin statt hat.

Gelinden Oxydationsmitteln gegenüber bleibt β-Phendihydrotriazin im allgemeinen unverändert, durch stärkere tritt tief greifende Zerstörung des Moleküls ein.

Die Reduktion des β-Phendihydrotriazins geht bis zur Sprengung des Ri Ammoniak und das betreffende Amidobenzylamin. Beim Erhitzen des β-Phen dihydrotriazins bis zum F. entsteht unter N_2-Entwicklung als öliges Haupt *Benzylidentoluidin*, $C_6H_5.CH{:}N.C_7H_7$.

Die bei der Reduktion der o-Nitrobenzylnitrosamine entstehenden Hyd liefern wie die o-Amidobenzylamine mit Phosgen und Schwefelkohlenstoff ringf geschlossene, jedoch mit siebengliedrigen Ringen:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ \\ CH_2.NR\end{cases}NH_2 + COCl_2 = 2HCl + C_6H_4\begin{cases}NH-CO\\ \\ CH_2-NR\end{cases}NH;$$

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ \\ CH_2.NR\end{cases}NH_2 + CS_2 = H_2S + C_6H_4\begin{cases}NH-CS\\ \\ CH_2-NR\end{cases}NH.$$

Diese siebengliedrigen Ringkomplexe (F. 250—300° unter Gasentwicklung Zers.) sind weit weniger beständig als die analogen sechsgliedrigen Chinazolin Sie haben das Bestreben, in den sechsgliedrigen Ringkomplex überzugehen. So stehen aus den Thioharnstoffen der o-Amidobenzylhydrazine mittels metallischen triums unter Austritt von Ammoniak und Schwefelwasserstoff die entsprech Tetrahydrochinazoline. Im übrigen verhalten sich vorliegende Harnstoffderivat different gegen Säuren u. Alkalien.

Die o-Amidobenzylhydrazine sind kräftige Basen, reduzieren FEHLING'sche und Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur, bilden mit Mineralsäuren sehr hy skopische Salze und vereinigen sich mit Aldehyden zu Dibenzylidenverbb.:

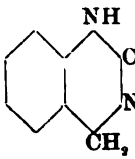
$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\ \\ CH_2.NR\end{cases}NH_2 + 2XCHO = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}N{:}CHX\\ \\ CH_2.NR\end{cases}N{:}CHX$$

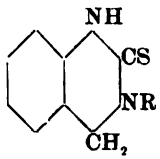
Zusammenstellung der vom Vf. gewonnenen und in bezug auf Verhalten, Dar eventuell Salze, Kondensationen beschriebenen Verbb., wobei die schon von an Seite dargestellten mit * bezeichnet sind:

a. *o-Amidobenzylamine*, $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ CH_2.NHR\end{matrix}$. 1. *o-Amidobenzylamin*, R = flüssig. — 2. *o-Amidobenzylmethylamin*, R = CH_3, fast farbloses Öl, bitter, alk leicht l. in W. — 3. *o-Amidobenzyläthylamin*, R = C_2H_5, schwach gelbes Öl — *o-Amidodibenzylamin*, R = $CH_2.C_6H_5$, fast farbloses Öl, ll. in A., Ä., l. in W. 5. *o-Amidobenzylanilin**, R = C_6H_5, F. 86—87°, glasglänzende, wasserhelle N aus 90%ig. A. — 6. *o-Amidobenzyl-p-toluidin**, R = $C_6H_4.CH_3$ (p), F. 84—85° DERBAUM u. WIDMANN). — 7. *o-Amidobenzyl-p-anisidin*, R = $C_6H_4.OCH_3$, F. gelblichweiße, glänzende Krystallschuppen aus A. — 8. *o-Amidobenzyl-p-phen* R = $C_6H_4.OC_2H_5$, F. 78°, weiße, perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A.; A., Ä. etc. — 9. *o-Amidobenzyl-p-chloranilin*, R = C_6H_4Cl (p), F. 89—90°, gl weiße Nadeln aus verd. A. — 10. *o-Amidobenzyl-p-bromanilin*, R = C_6H_4Br F. 104°, weiße Nadeln aus A. — 11. *o-Amidobenzyl-α-naphtylamin*, R = $C_{10}H_7$ F. 134°, fast weiße, etwas rötliche, glänzende Blättchen aus A.; ll. in Bzl.; L mit blauroter Fluoreszenz. — 12. *o-Amidobenzyl-β-naphtylamin*, R = $C_{10}H_7$ (β) 99°, weiße, glänzende Blättchen aus A.; Lgg. mit blauvioletter Fluoreszenz.

Von diesen o-Amidobenzylaminen werden u. a. beschrieben die Chlorhydrate andere Salze, ferner Kondensationen mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Formaldeh p-Nitrobenzaldehyd, ferner die entsprechenden Nitroverbb. und Derivate derselben

b. *Keto- und Thiotetrahydrochinazoline*:

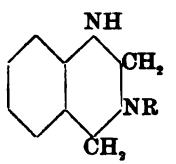




I. *Ketotetrahydrochinazoline*: 1. *Ketotetrahydrochinazolin*, R = H, F. 180°, unscharf, weiſse, mikr. Nädelchen, resp. weiſse, amorphe Masse, l. in A., Eg.; fast unl. in W., aus o-Amidobenzylamin (äth. Lsg.) und Phosgen (in 20%ig. Toluollsg.). — 2. *Phenylketotetrahydrochinazolin*, R = C_6H_5, F. 189°, erweicht bei 186°, wasserhelle, vierseitige Tafeln von diamantähnlichem Glanze u. Lichtbrechungsvermögen aus Essigäther; breite spieſsförmige Nadeln oder dicke Blätter aus h. A. beim Verd. mit W.), aus o-Amidobenzylanilin und Phosgen. — 3. *p-Tolylketotetrahydrochinazolin*, R = $C_6H_4.CH_3$ (p), F. 218—220°, glänzende Nadeln aus A.; wasserhelle Prismen aus Essigäther, ll. in sd. A.; unl. in W. — 4. *Phenetylketotetrahydrochinazolin*, R = $C_6H_4.OC_2H_5$ (p), F. 223°, farblose Nadeln aus A., büschelförmig; l. in Eg., Chlf. — 5. *p-Bromphenylketotetrahydrochinazolin*, R = C_6H_4Br (p), F. 226°, durchsichtige, quadratische Täfelchen aus Eg.

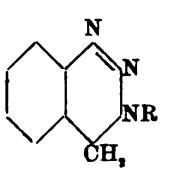
II. *Thiotetrahydrochinazoline*: 1. *Thiotetrahydrochinazolin*, R = H, F. 210—212°, weiſse, glänzende Blättchen aus A., erhalten durch Erhitzen von o-Amidobenzylamin mit CS_2 (Überschuſs) zweckmäſsig unter Zusatz von verd. alkoh. Kali (ca. gleiches Vol.). — 2. *Äthylthiotetrahydrochinazolin*, R = C_2H_5, F. 185°, glänzende, weiſse Blättchen aus A., zll. in Bzl., Chlf., erhalten aus o-Amidobenzyläthylamin. — 3. *Phenylthiotetrahydrochinazolin*, R = C_6H_5; F. ca. 245°, erweicht unter Gelbfärbung bei 235°, farblose Nadeln oder groſse, wasserhelle Blätter aus A., wl. in A., l. in sd. Eg. — 4. *p-Tolylthiotetrahydrochinazolin*, R = $C_6H_4.CH_3$(p), F. 235°, erweicht bei 230°, weiſse, flache Nadeln aus A. — 5. *Phenylthiotetrahydrochinazolin*, R = $C_6H_4.OC_2H_5$(p), F. 238°, weiſse, seidenglänzende Nadeln aus A. — 6. *p-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin*, R = C_6H_4Cl(p), F. 228°, glänzende, silberweiſse Blättchen, l. in CS_2 u. sd. Eg. — 7. *p-Bromphenylthiotetrahydrochinazolin*, R = $C_6H_4.Br$(p), F. 234°, wasserhelle, vierseitige Prismen aus absolutem A. — 8. *α-Naphtylthiotetrahydrochinazolin*, R = $C_{10}H_7(\alpha)$, F. 255°, wasserhelle, glänzende Blättchen aus Amylalkohol, ll. in Chlf. — 9. *β-Naphtylthiotetrahydrochinazolin*, R = $C_{10}H_7(\beta)$, F. 280°, wasserhelle, diamantglänzende Blätter, l. in Eg.

c. *Tetrahydrochinazoline*:



1. *Tetrahydrochinazolin*, R = H, F. 81°, weiſse Blättchen, l. in W., erhalten durch Reduktion des Thiotetrahydrochinazolins (Lsg. in absol. A.) mittels metall. Natriums. — 2. *Phenyltetrahydrochinazolin**, R = C_6H_5, F. 119°, wasserhelle Nadeln aus h. A. — 3. *p-Tolyltetrahydrochinazolin**, R = $C_6H_4.CH_3$(p), F. 127—128°, schneeweiſse Nadeln aus A. — 4. *Phenetyltetrahydrochinazolin**, R = $C_6H_4.OC_2H_5$(p), F. 129°, statt nach KÜTTNER F. 124°, schneeweiſse Blättchen. — 5. *α-Naphtyltetrahydrochinazolin*, R = $C_{10}H_7(\alpha)$, F. 134°, weiſse, glzd. Nadeln, ll. in absol. A., Bzl., Eg., Chlf. — 6. *β-Naphtyltetrahydrochinazolin*, R = $C_{10}H_7(\beta)$, F. 135—139°, gelbliche Blättchen, l. in A. etc.

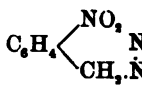
d. *β-Phendihydrotriazine*:



1. *β-Phenmethyldihydrotriazin*, R = CH_3, F. 72—73°, schwachgelbe Blätter aus sd. Lg., groſse, glänzende Krystalle aus Essigäther, erhalten aus o-Amidobenzylmethylaminchlorhydrat mittels $NaNO_2$. — 2. *β-Phenäthyldihydrotriazin*, R = C_2H_5, gelbes Öl, giebt sehr gut krystallisierende Salze. — 3. *β-Phenbenzyldihydrotriazin*, R = $CH_2.C_6H_5$, F. 91° unter Gasentwicklung,

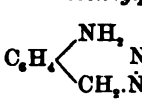
schneeweiſse Nadeln aus A. mittels W., sechsseitige, groſse Tafeln aus Ä. — 4. *β-Phenphenyldihydrotriazin*, R = C_6H_5, F. 128° unter Gasentwicklung, glänzende, gelbliche Blättchen aus verd. A., ll. in A., Ä., Bzl. — 5. *β-Phen-p-tolyldihydrotriazin*, R = $C_6H_4.CH_3$(p), F. 151°, gelbe, glänzende, rautenförmige Blätter aus A., derbe, diamantglänzende Krystalle aus Ä. — 6. *β-Phen-p-anisyldihydrotriazin*, R = $C_6H_4.OCH_3$(p), F. 139° unter Zers., gelbe, glänzende Krystallschuppen aus A. — 7. *β-Phen-p-phenetyldihydrotriazin*, R = $C_6H_4.OC_2H_5$(p), F. 144° unter Gasentwicklung, goldgelbe, glänzende Blättchen aus A. — 8. β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin, R = C_6H_4Cl(p), F. 134°, goldgelbe Blättchen aus h., konz. alkoh. Lsg., durchsichtige, derbe Krystalle aus Bzl. — 9. β-Phen-p-bromphenyldihydrotriazin, R = C_6H_4Br(p), F. 164°, hellgelbe, glänzende Blättchen aus A. mittels W., ll. in A., Bzl., Ä., Chlf., CS_2, fast unl. in W. — 10. *β-Phenacetyldihydrotriazin*, R = $CO.CH_3$, F. 138° unter Gasentwicklung, erweicht bei 136°, glzde. Blätter aus konz. alkoh. Lsg. bei 60°, fleischfarbene, rautenförmige Tafeln aus Ä. — 11. *β-Phenbenzoyldihydrotriazin*, R = $CO.C_6H_5$, F. 114—115° unter Stickstoffentwicklung, weiſse, glänzende Nadeln aus A., ll. in Bzl., Ä., w. A., fast unl. in W.

e. *o-Nitrobenzylphenylnitrosamine:*



1. *o-Nitrobenzylphenylnitrosamin*, R = C_6H_5, F. 84°, gelbe, derbe Krystalle aus A., klare, glasglänzende Prismen aus Ä., erhalten aus Nitrobenzylanilin mittels salpetriger Säure. — 2. *o-Nitrobenzyl-p-tolylnitrosamin*, R = $C_6H_4.CH_3$(p), F. 80°, glänzende, gelbe Nadeln aus A., ll. in h. A., Ä., Bzl., Eg. — 3. *o-Nitrobenzyl-p-phenetylnitrosamin*, R = $C_6H_4.OC_2H_5$(p), F. 95°, orangefarbene Blättchen aus A. — 4. o-Nitrobenzyl-p-chlorphenylnitrosamin, R = C_6H_4Cl(p), F. 100°, gelbe, durchscheinende Prismen aus Essigäther. — 5. o-Nitrobenzyl-p-bromphenylnitrosamin, R = C_6H_4Br(p), F. 107°, mkr. Täfelchen aus A. — 6. *o-Nitrobenzyl-β-naphtylnitrosamin*, R = $C_{10}H_7$(β), F. 102°, dunkelgelbe Blättchen aus A., ll. in Bzl., Eg., Chlf.

f. *o-Amidobenzylphenylhydrazine:*



1. *o-Amidobenzylphenylhydrazin*, R = C_6H_5, F. 102°, fast wasserhelle, glasglänzende Nadeln aus verd. A., ll. in h. A., Ä., Bzl., Chlf., erhalten aus dem o-Nitrobenzylphenylnitrosamin (alkoh. Lsg.) durch Reduktion mittels Zinkstaub und Eg. — 2. *o-Amidobenzyl-p-tolylhydrazin*, R = $C_6H_4.CH_3$(p), F. 66°, schneeweiſse, glänzende Nadeln aus verd. A. — 3. *o-Amidobenzyl-p-phenetylhydrazin*, R = $C_6H_4.OC_2H_5$(p), F. 98°, farblose Nadeln, resp. rautenförmige Tafeln aus Essigäther, ll. in Ä., A., Bzl. — 4. o-Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin, R = C_6H_4Cl(p), F. 95°, wasserhelle Säulen aus A. — 5. o-Amidobenzyl-p-bromphenylhydrazin, R = C_6H_4Br(p), F. 119—120°, wasserhelle, glänzende Täfelchen aus A. — 6. *o-Amidobenzyl-β-naphtylhydrazin*, R = $C_{10}H_7$(β), F. 76°, Nädelchen aus Bzl.-Lg. (Sep. Abdr. Hab. Schrift 1—146. Erlangen.) WACHTER.

Emil Fischer, *Über die Glucoside der Alkohole.* Künstlich wurden Glucoside von A. MICHAEL (**79**. 614) durch Wechselwirkung zwischen der Acetochlorhydrose und den Alkalisalzen der Phenole bereitet. Leitet man nach Vf. in eine Auflösung von Traubenzucker in z. B. Methylalkohol unter Abkühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung, so wird nach kurzer Zeit FEHLING'sche Lsg. durch das Gemisch nicht mehr reduziert, und es ist das Prod. $C_6H_{11}O_6.CH_3$ (s. u.) entstanden. Diese Rk. scheint für alle Alkohole gültig zu sein und verläuft in dem speziellen Fall nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + CH_3OH = C_6H_{11}O_6.CH_3 + H_2O.$$

Es ist demnach die Salzsäure ein Mittel, die Zuckerarten mit den Alkoholen direkt zu glucosidartigen Produkten zu vereinigen. Bei geringerer Löslichkeit des

Zuckers wird die praktische Ausführung der Operation erschwert, resp. der Reaktionsverlauf verlangsamt. Bei Unlöslichkeit des Zuckers in dem Alkohol ist die Methode unbrauchbar.

Wie für die Alkohole scheint die Methode auch für die Glucosen allgemein gültig zu sein. Nicht geeignet scheinen hierfür zu sein: die beiden Hexobiosen (enthalten noch eine Aldehydgruppe), der Milchzucker und die Maltose, weil sie durch die starke Salzsäure gespalten werden. Auch lieſsen sich statt der Alkohole keine einwertigen Phenole in den Prozeſs einführen. Hier ist aber das MICHAEL'sche Verf. anwendbar, und ergänzen sich so die ältere und neue Methode in glücklicher Weise.

Die künstlichen Glucoside sind den natürlichen sehr ähnlich, werden von kochendem Alkali, FEHLING'scher Lsg., freiem Phenylhydrazin nicht verändert. Durch Invertin (bei den einfacher zusammengesetzten Prodd.) oder durch Kochen mit verd. Säuren werden sie unter Wasseraufnahme rasch in die Komponenten gespalten. Der Geschmack ist teils süſs (Methylderivate des Traubenzuckers und der Arabinose), teils beiſsend und bitter (Benzylderivat des Traubenzuckers), so daſs manche natürliche Bitterstoffe in diese Klasse von Verbb. gehören können. Hinsichtlich der Nomenklatur dieser künstlichen Glucoside nimmt Vf. z. B. zur Bezeichnung des Methylalkoholglucosids nur das Radikal in den Namen auf und nennt die Verb. Methylglucosid.

Hierher gehören auch die sogenannte Diglucose von A. GAUTIER, welche Äthylglucosid ist, und der Chinovit (die Äthylverb. der Chinovose).

Da bei der Bildung der Glucoside sich wohl eine Alkoholgruppe des Zuckermoleküls an dem Vorgang durch Bildung einer Äthergruppe beteiligt, und dieses vermutlich in γ-Stellung geschieht, so schreibt Vf. dem Methylglucosid die Formel (I) als die wahrscheinlichste zu. Dieselbe entspricht der von TOLLENS vorgeschlagenen Traubenzuckerformel (II), für welche diese Übereinstimmung jedoch keine Stütze ist, da die alte Aldehydformel die genauer untersuchten Metamorphosen des Traubenzuckers in viel einfacherer Weise erklärt.

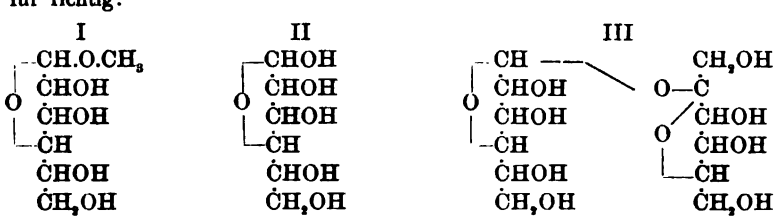
Die neue Glucosidformel kann auf die Derivate der Phenole übertragen werden und läſst die Existenz von zwei Stereoisomeren voraussehen, welche von demselben Zucker stammen. Die zwei Pentacetylglucosen, erhalten aus Essigsäureanhydrid und Traubenzucker bei Ggw. von Chlorzink, resp. Natriumacetat, sind wohl stereoisomer.

Eine ähnliche Struktur wie die Alkoholglucoside besitzen sehr wahrscheinlich auch die komplizierteren Kohlehydrate; so würde z. B. dem Milchzucker folgende Formel zukommen:

$$CH_2OH.CHOH.\underbrace{CH.CHOH.CHOH.CH}_{O}-O-CH_2.(CHOH)_4.COH.$$

Analog sind Maltose und Isomaltose aufzufassen.

Hinsichtlich des Rohrzuckers, wo sowohl die Aldehyd-, wie die Ketongruppe der beiden Komponenten durch die Anhydridbildung verändert ist, hält Vf. die von TOLLENS aufgestellte Formel mit einer kleinen vom Vf. vorgenommenen Änderung (III) für richtig:



Verbb.: 1. *Methylglucosid*, $C_7H_{14}O_6$ (F. 165—166°; erweicht gegen 160°; farbl. Nädelchen aus h. absol. A.; sll. in W., wl. in k. A., fast unl. in Ä.; spezifisches

Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$. + 157,5°; Geschmack süfs), erhalten durch Sättigen von Methylalkohol unter Kühlung mit HCl und Vermischen mit konz. Traubenzuckerlsg. (Zimmertemperatur, einige Stunden), bis FEHLING'sche Lsg. kaum mehr reduziert wird. Dasselbe Methylglucosid erhält man aus Acetochlorhydrose durch Lösen der letzteren in Methylalkohol, Sättigen unter Abkühlen mit gasförmiger Salzsäure, Stehenlassen des Gemisches bei Zimmertemperatur, Neutralisieren mit $BaCO_3$ und Ausziehen des im Vakuum bei 45—50° eingedampften Sirups mit absolutem A. — 2. *Methylarabinosid*, $C_6H_{12}O_5$ (F. 169—171°; erweicht gegen 165°, farbl. Nadeln oder Blättchen aus sd. absol. A.; ll. in W.; zwl. in k. absol. A.; fast unlösl. in Ä.). — 3. *Äthylarabinosid*, $C_7H_{14}O_5$ (F. 132—135°, farbl. Nadeln oder Blättchen, ll. in W., w. absol. A., wl. in Essigäther; unl. in Ä.; Geschmack süfs). — 4. *Äthylrhamnosid*, $C_8H_{16}O_5$ (destilliert unzersetzt bei 12—15 mm Druck; nicht krystallisiert erhalten; l. in Ä., Geschmack bitter), mittels absol. alkoh. Lsg. von Rhamnose und HCl. — 5. *Methylrhamnosid* verhält sich analog der Äthylverb. — In noch nicht ganz reinem Zustande wurden dargestellt u. die Bereitung vom Vf. beschrieben: 6. *Äthylglucosid* (schon von GAUTIER irrtümlich als Diglucose beschrieben), Darst. analog der Methylverb., Geschmack süfs. — 7. *Benzylglucosid*, erstarrt im Exsikkator teils krystallin., teils amorph, sll. in W., A.; l. in w. Essigäther; swl. in Ä.; Geschmack beifsend u. bitter), erhalten aus 1 Tl. Glucose, 6 Tln. Benzylalkohol und HCl. — 8. *Glykolglucosid* (farbl. Sirup aus der alkoh. Lsg. mittels viel Ä.; Geschmack süfs), mittels Äthylenglykol, Traubenzucker und HCl. — 9. *Milchsäureglucosid*, weifses, lockeres Pulver von schwach säuerlichem Geschmack, sll. in W.; unl. in Ä.), erhalten durch Lösen von Traubenzucker (1 Tl.) in Milchsäure (5 Tle.) bei 125—130° und Sättigen mit HCl bei 80° bis gewöhnlicher Temperatur. (Math. naturw. Mitt. Berlin 1893. 435—48. [13/7.*]; N. Z. Rüb.-Zucker-Ind. **31**. Nr. 7. 66—71. 16/8. Berlin.)

WACHTER.

Ed. Lippmann und **F. Fleissner**, *Über das Pseudocinchonin*. Das Hydrojodcinchoninjodhydrat, $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$ (**91**. II. 820) wird mit der zehnfachen Menge W. 5—6 Stunden auf 150—160° erhitzt. Hierbei verwandelt es sich in die sauren Jodhydrate des Cinchonins, Isocinchonins und *Pseudocinchonins*. Das letztere ist eine neue Base, die von den bisher bekannten Isomeren des Cinchonins und diesem selbst sich unterscheidet. Die Base, F. 214—216°, ist wl. in Ä. und A., l. in Chlf., Bzl., unl. in W., ihr neutrales Sulfat ist schwerer l. in W. als seine Isomeren, l. in A. u. verd. Säuren, es enthält kein Krystallwasser. Das Chloroplatinat bildet orangegelbe Körner und ist wasserfrei, das Dijodhydrat bildet gelbe Nadeln, wl. in kaltem W. (Monatshefte f. Chemie **14**. 371—75. [18/5.*] Univ.-Lab. Wien.) FROMM.

Wyndham R. Dunstan und **Francis H. Carr**, *Beiträge zu unserer Kenntnis der Akonitalkaloide. Teil VI. Umwandlung von Akonitin und Isakonitin*. Akonitin kann durch längeres Kochen der wss. Lsg. seines Bromhydrats oder durch Erhitzen desselben im geschlossenen Rohr auf 110—115° in das isomere *Isakonitin* verwandelt werden (vgl. **93**. I. 654. 655). Die Umwandlung erfolgt schneller, wenn etwa 2% freier Bromwasserstoff in der heifs gesättigten Lsg. des Bromids enthalten sind. Dagegen gelingt die Umwandlung nicht bei Anwendung von konz. HBr in der Wärme oder Kälte; das Chlorid, Jodid, Nitrat und Sulfat von Akonitin konnten nicht in die isomere Verb. übergeführt werden. Beim Erhitzen mit Eg. auf 120° wird Akonitin in Anhydroakonitin, nicht aber in Isakonitin verwandelt. Es gelang nicht, Isakonitin als erstes Produkt der Verseifung von Akonitin durch Alkalien nachzuweisen. Die Vff. halten es für möglich, dafs Isakonitin durch die Einwirkung von HBr aus den Spaltungsprodukten des Akonitins, Benzoësäure und Akonin entsteht, doch konnte dies bisher nicht bewiesen werden. (J. Chem. Soc. London **63**. 991—94. London. Pharmac. Soc.) BODLÄNDER.

Wyndham R. Dunstan u. **H. A. D. Jowett**, *Beiträge zu unserer Kenntnis der Akonitalkaloide. Teil VII. Über einige Modifikationen von Akonitingoldchlorid.* Mischt man eine Lsg. von Akonitinchlorhydrat mit wss. Goldchloridlsg., so entsteht ein reichlicher, *amorpher*, hellgelber Nd., der bei 137° schm., in A., Chlf. und Aceton l. ist, in Ä. und W. unl. ist. Dieser Nd. kann durch Zusatz von W. zur Lsg. von A. oder Aceton oder durch Zusatz von Ä. zur Lsg. in Chlf. in *drei Modifikationen* zur Krystallisation gebracht werden. Die krystallisierten Produkte sind chemisch identisch und haben die Zus. $C_{33}H_{45}NO_{12}.HAuCl_4$, sind wasserfrei und regenerieren dasselbe Akonitin, sie unterscheiden sich aber durch ihre Form und durch ihren F. Das α-Golddoppelsalz wird durch Zusatz von W. zur Lsg. der amorphen Substanz in Aceton in rosettenförmigen Gruppen von Nadeln erhalten; es entsteht auch durch Krystallisation der Lsg. des amorphen Doppelsalzes in einem Gemisch von Chlf. und Ä., sowie aus verd. A. Aus einer Lsg. des amorphen Doppelsalzes oder der α-Modifikation in konz. A. entsteht das bei 152° schm. β-Golddoppelsalz; dessen Form ist der der α-Verb. ähnlich, aber nicht gleich. Löst man die β-Verb. in Aceton und setzt W. hinzu, so entsteht die α-Verb. vom F. 135,5°. Löst man sie aber in Chlf. und setzt Ä. hinzu, so krystallisiert das γ-Golddoppelsalz, welches in Säulen kryst., die bei 154° erweichen und bei 176° schm. Die γ-Verb. geht bei Krystallisation aus einem Gemisch von Aceton und W. in das α-Salz, bei Krystallisation aus konz. A. in das β-Doppelsalz über. Direkt aus dem amorphen oder dem α-Doppelsalz läßt sich das γ-Doppelsalz nicht erhalten. Das amorphe und das α-Salz scheinen identisch zu sein. Die γ- und β-Modifikation gehen bei ihrem F. in die α-Verb. über, da sie einmal geschmolzen und erkaltet bei erneuter Erwärmung bei 136° schm. Eine genaue Unters. der Krystallformen konnte noch nicht vorgenommen werden. Für die Identifizierung von Akonitin eignet sich am besten die Krystallisation des amorphen Goddoppelsalzes in der β-Modifikation aus konz. A. (J. Chem. Soc. London **63**. 994—98. London. Pharmac. Soc.) BODLÄNDER.

Americo Andreocci, *Disantonige Säure.* Die santonige Säure reagiert leicht mit Oxydationsmitteln, wobei indes in vielen Fällen schwer zu reinigende, amorphe Prodd. entstehen. So erhält man z. B. mit Jod eine amorphe Substanz, deren smaragdgrüne Lsg. blaue Fluoreszenz zeigt. Die analytischen Resultate stimmen auf die Zus. einer Dimethylnaphtochinonpropionsäure, obwohl keine Sicherheit sich erlangen ließ. Die besten Resultate wurden mit Eisenchlorid erreicht, wobei eine in farblosen Nadeln krystallisierende Substanz erhalten wird, die mit geringer Zers. bei 250—250,5° schm. und eine Säure ist. Die analytischen Daten und die Bestimmung der Molekulargröße führten zu der Formel $C_{30}H_{38}O_6$, woraus sich ergiebt, daß durch das Eisenchlorid 2 Mol. santonige Säure kondensiert worden sind:

$$2C_{15}H_{20}O_3 + 2FeCl_3 = C_{30}H_{38}O_6 + 2FeCl_2 + 2HCl.$$

Die Kondensation erfolgt wahrscheinlich durch Elimination des Wasserstoffes der Hydronaphtalinkerne. Der *Diäthyläther der disantonigen Säure*, $C_{30}H_{36}O_6(C_2H_5)_2$, krystallisiert in kleinen, glänzenden Prismen, die bei 183° schmelzen. Der *Methyläther* schmilzt bei 215°. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 538—39. [3/6.*].) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

Thomas B. Osborne u. **Clark G. Voorhees**, *Die Proteïnsubstanzen des Weizensamens.* 1. Der Weizen enthält 0,6—0,7% eines *Globulins*, welches zur Klasse der Pflanzenvitelline gehört. Es ist l. in Salzlsgg. und wird daraus durch Verdünnung oder durch Sättigung mit Magnesiumsulfat oder Ammoniumsulfat, nicht aber mit Koch-

salz gefällt. Durch Kochen wird es teilweise gefällt, aber unter 100° nicht koaguliert. Die Zus. des bei 110° getrockneten Prod. vergl. unter I.

2. Ferner sind 0,3—0,4% eines *Albumins* im Weizen enthalten, welches bei 52° koaguliert und sich vom tierischen Albumin dadurch unterscheidet, daſs es durch Sättigung der Lsgg. mit Chlornatrium oder Magnesiumsulfat, nicht aber durch Entfernung aller Salze mittels Dialyse gefällt wird. Unter II wird die Analyse des durch Erhitzen auf 60° koagulierten Prod. mitgeteilt.

3. Nach Entfernung des Globulins durch Dialyse und des Albumins durch Koagulation wird durch Sättigen der Lsg. mit Chlornatrium oder durch Zusatz von 20% Chlornatrium und Ansäuern mit Essigsäure eine *Proteose* ausgeschieden, die im reinen Zustande nicht untersucht werden konnte. Die Analyse III bezieht sich auf ein Koagulum, welches beim Kochen der Lsg. sich allmählich bildete und 0,3% des Weizens entspricht. Das Filtrat hiervon enthält noch einen proteoseähnlichen Körper, der nicht rein dargestellt werden konnte, und etwa 0,2—0,4% der Weizenkörner entspricht. Beide Substanzen sind wahrscheinlich Derivate eines anderen Proteïns.

4. Es wurden ferner durch Auflösung in verd. A. 4,25% des Samens an *Gliadin*, Analyse IV, erhalten. Dieser Körper stimmt mit dem von Taddei als Gliadin, von Dumas und Cahours als Pflanzengelatine beschriebenen Prod. überein. Das Glutenfibrin, Pflanzengelatine oder Gliadin von Ritthausen, sowie die Phytalbumose von Martin und das Mucin von Berzelius und de Saussure bestehen hauptsächlich aus Gliadin. Dasselbe bildet mit W. trübe Lsgg., die durch etwas Kochsalz gefällt werden; es ist unl. in absolutem, wl. in 90%ig. und sehr ll. in 70—80%ig. A. und wird daraus durch Zusatz von viel W. oder konz. A. namentlich in Ggw. von Salzen gefällt. Es löst sich in sehr verd. Säuren und Alkalien und scheidet sich beim Neutralisieren unverändert ab. Zusammen mit dem Glutenin bildet es den Kleber.

5. Der Rest der Eiweiſskörper des Weizens besteht aus *Glutenin*, dessen Menge 4—4,5% beträgt, und welches in W., Salzlsg. und verd. A. unl., in verd. Säuren u. Alkalien l. ist und daraus durch Neutralisation gefällt wird. Zur Analyse V diente ein Präparat, welches durch Auflösung in 0,2%ig. Kalilauge, Fällen durch Neutralisation, Extraktion durch A. und Ä., Lösen in Kalilauge, Filtration bis zur vollständigen Klärung, Fällung durch Neutralisation und Trocknen bei 110° gewonnen wurde. Bei anderer Darstellung stimmen die Analysen unter einander nicht überein. Taddei beschrieb dies Proteïd als Cyman, Liebig und Dumas und Cahours als Pflanzencaseïn, Weyl und Bischoff als eine Albuminatform eines myosinartigen Globulins, Martin als Kleberfibrin.

Weizenkleber besteht aus Gliadin und Glutenin, und beide Proteïde sind zur Kleberbildung nötig. Das Gliadin bildet mit W. eine klebrige Masse, welche durch die Ggw. der im Weizenmehl enthaltenen Salze verhindert wird, in Lsg. zu gehen. Diese Masse verbindet die Teile des Mehles, indem sie den Teig zu einem zähen, zusammenhängenden Körper vereinigt. Das Glutenin erteilt dem Körper die Festigkeit, indem es anscheinend einen Kern bildet, an welchem das Gliadin festhaftet, so daſs es durch W. nicht ausgewaschen werden kann. Eine Mischung von 1 Teil Gliadin mit 10 Teilen Stärke bildet einen Teig, aber hinterläſst keinen Kleber, da das Gliadin zusammen mit der Stärke ausgewaschen wird. Auch das von Gliadin freie Mehl bildet keinen Kleber, da das Bindemittel fehlt, welches die einzelnen Teilchen zusammenhält. Wenn keine Salze im Weizenmehl enthalten wären, würde sich ebenfalls kein Kleber bilden, da das Gliadin durch destilliertes W. ausgewaschen werden würde. Die von manchen Forschern ausgesprochene Vermutung, daſs die Kleberbildung in ähnlicher Weise wie die Fibrinbildung von einem Ferment abhängig ist, ist irrig, vielmehr sind die Bestandteile des Klebers in diesem in der nämlichen Form enthalten, wie im Weizen. Dies geht daraus hervor, daſs A. dasselbe Gliadin

in gleicher Menge extrahiert, sowohl wenn er direkt auf das Mehl, als wenn er auf den Kleber einwirkt oder auf das vorher mit 10%ig. Kochsalzlsg. extrahierte Mehl. Ferner extrahiert 0,2%ig. Kalilauge dasselbe Glutenin aus Mehl, welches vorher mit A. oder mit 10%ig. Kochsalzlsg. und dann mit A. behandelt worden war, als aus Kleber, der mit A. erschöpft wurde.

	I	II	III	IV	V
C	51,03	53,02	51,86	52,72	52,34
H	6,85	6,84	6,82	6,86	6,83
N	18,39	16,80	17,32	17,66	17,49
S	0,69	1,28	24,00	1,14	1,08
O	23,04	22,06		21,62	22,26

(Amer. Chem. J. **15**. 392—471. New-Haven. Agric. Exper. Station.) BODLÄNDER.

Pietro Bartolotti, *Kamala und Rottlerin.* Die Kamala ist ein rotes Pulver, das von Rottleria tinctoria Roxb. oder Mallotus phillipensis Müll. (Euphorbiaceen) abstammt, ein Strauch, der in Ostindien, auf den Philippinen, in Arabien und im westlichen Australien wächst. Die Frucht ist eine kleine rote Kapsel, die oberflächlich mit Drüsen bedeckt ist. Dieselben werden abgekratzt und kommen als Pulver unter dem Namen Kamala in den Handel. In Europa wird die Kamala als Wurmmittel therapeutisch benutzt. Vf. hat drei Sorten untersucht, eine natürliche Kamala, eine gereinigte Kamala und eine nach der Pharmakopöa germanica gereinigte Kamala. Die Wasser- und Aschenprozente dieser drei Proben waren folgende:

	Wasser	Asche	Asche
Natürliche Kamala	4,22	34,38	35,90
Gereinigte Kamala	4,19	30,09	31,40
Kamala, Pharm. germ.	3,86	6,82	7,09

Die höheren Aschenprozente beziehen sich auf die Trockensubstanz. Aus der Kamala haben ANDERSON, A. G. PERKIN, W. H. PERKIN und JAWEIN Substanzen ausgezogen, die als *Rottlerin* oder *Mallotoxin* bezeichnet wurden u. die Zus. $C_{11}H_{10}O_3$ oder $C_{13}H_{16}O_5$ zeigten, und MERK in Darmstadt bringt eine ockergelbe Substanz in den Handel, die er *Kamalin* nennt. Vf. findet, daſs alle diese Substanzen identisch und daher mit dem von ANDERSON gebrauchten Namen *Rottlerin* zu bezeichnen sind. Die Unters. des Rottlerins macht Schwierigkeiten wegen der Darst., und weil die Derivate meist amorph sind und leicht verharzen. Vf. hat ein *Dibenzoylrottlerin* als gelbes Pulver dargestellt, dessen Zus. mehr mit der Formel $C_{11}H_8O_3(C_7H_5O)_2$ als mit $C_{13}H_{14}O_5(C_7H_5O)_2$ übereinstimmt. Das Rottlerin reagiert auch leicht mit Phenylhydrazin u. giebt ein *Hydrazon* von der Zus. $C_{11}H_{10}O_2(N_2H.C_6H_5)$. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5.] **2**. I. 571—76. [18/6.*].) SACHSSE.

A. G. Perkin, *Die Bestandteile des indischen Farbstoffes Kamala.* I. Kamala ist ein in Indien zur Gelbfärbung von Seide und als Bandwurmmittel angewandter Pflanzenstoff. Bei Fortführung der Unterss. über dasselbe (vgl. **87**. 243) ergab sich, daſs der aus Kamala erhaltene, früher *Mallatoxin* genannte Körper identisch ist mit dem von ANDERSON 1855 aus derselben Droge erhaltenen *Rottlerin*. — Durch Ä. werden aus der Droge sechs Substanzen ausgezogen: Rottlerin, Isorottlerin, ein Wachs, ein Harz von hohem und eines von niedrigem F., sowie ein gelber, krystallinischer Farbstoff in kleinen Mengen. Von diesen Stoffen sind Isorottlerin und das höher schm. Harz in CS_2 nicht l. Ein in geringer Menge in Kamala vorhandenes äth. Öl kann durch Wasserdampf leicht entfernt werden.

Rottlerin, der Hauptbestandteil des Kamala, wird am besten durch Einengen der CS_2-Lsg. erhalten; es krystallisiert in dünnen, lachsfarbigen Tafeln u. hat die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ oder $C_{18}H_{16}O_5$. Die ersten Rohextrakte von Rottlerin sind durch einen krystallisierten Farbstoff gelb gefärbt, das reine Produkt ist niemals gelb. Beim Erhitzen von Rottlerin mit Ätzkali auf 150° entsteht Benzoësäure, und dieselbe bildet sich auch neben Benzaldehyd bei der Oxydation von Rottlerin mit Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lsg. Bei Behandlung mit k. HNO_3, D. 1,5, giebt Rottlerin Oxalsäure und zwei neue Säuren, deren eine die Formel $C_{17}H_{14}O_9$ besitzt, in farblosen Nadeln krystallisiert, bei 282° schm., bei wenig höherer Temperatur sublimiert u. zweibasisch ist. Die zweite Säure hat die Zus. $C_{17}H_{16}O_6$, schm. bei 226°, sublimiert unter teilweiser Zers. und bildet farblose Nadeln. Beide Säuren werden durch h. HNO_3, D. 1,5, in eine zweibasische Säure der Formel $C_{18}H_{10}O_9$ verwandelt, die aus Bzl. in schönen, dünnen Tafeln krystallisiert, bei 232° schm. und ohne Zers. sublimiert. Dieselbe Säure entsteht auch direkt aus Rottlerin durch Kochen mit konz. HNO_3. Bei Erhitzung mit Essigsäureanhydrid giebt Rottlerin ein bei 130—135° schm. Diacetylderivat, $C_{11}H_8O_3(C_2H_3O)_2$. Das Molekulargewicht des Rottlerins ist noch nicht sicher ermittelt. Wahrscheinlich ist es sehr hoch, etwa 485.

Das *„Harz von niedrigem F."* ist dunkelrot und schm. unter 100°. Seine Zus. entspricht der Formel $C_{12}H_{12}O_3$. Es ist dem Rottlerin sehr ähnlich, ist aber kein Methyläther desselben, was wohl aus der Zus. gefolgert werden könnte, da es kein Jodmethyl mit HJ abspaltet. Beim Kochen mit konz. HNO_3 giebt das Harz die obene beschriebene Säure $C_{18}H_{10}O_9$; kalte HNO_3 dagegen liefert keine krystallisierten Produkte. Beim Kochen mit verd. Alkalien und bei Behandlung mit alkal. Wasserstoffsuperoxyd tritt Benzaldehyd auf. Der *gelbe krystallisierte Farbstoff* bildet schöne, gelbe Nadeln vom F. 192—193° und scheint dem Rottlerin sehr nahe zu stehen, konnte aber bisher nicht näher untersucht werden. Das *Wachs* ist eine farblose, anscheinend krystallisierte M. vom F. 82° und ist vielleicht dem Cetylcerotinat identisch, wiewohl die Analyse mehr zu der Formel $C_{28}H_{54}O_2$ paſst. Das *Isorottlerin* krystallisiert in Gruppen von kleinen, bei 198—199° schm. Tafeln und unterscheidet sich vom Rottlerin hauptsächlich durch die Unlöslichkeit in CS_2, Bzl. und Chlf., in welchen Rottlerin l. ist. Es hat die Zus. $C_{17}H_{12}O_5$, giebt bei Behandlung mit Alkali keinen Benzaldehyd, beim Kochen mit konz. HNO_3 dieselbe bei 232° schm. Säure $C_{18}H_{10}O_9$, wie Rottlerin, nicht aber mit k. HNO_3 die Produkte $C_{17}H_{14}O_9$ u. $C_{17}H_{16}O_9$. Ebenfalls in CS_2 unl. ist das *kochende Harz*; dasselbe ist amorph, von hellgelber Farbe u. der Zus. $C_{12}H_{12}O_4$. Es dunkelt bei 120° u. schm. bei 150°. Dem Rottlerin ist es in seinen Rkk. sehr ähnlich und giebt ebenfalls mit h. HNO_3 die bei 232° schm. Säure $C_{18}H_{10}O_9$. Das Kamala enthält auſser diesen Stoffen und sehr vielem Sand einen stark reduzierenden *Zucker*. (J. Chem. Soc. London **63**. 975—90. Leeds. Yorkshire College.) BODLÄNDER.

W. Kühne, *Albumosen und Pepton.* Der Inhalt dieser Abhandlung ist wesentlich polemischer Natur und richtet sich gegen PEKELHARING und dessen gegen die Arbeiten des Vfs. gemachten Einwände. (Z. Biolog. **29**. 308—24. 11/8.) SACHSSE.

J. Brandl, *Resorption und Sekretion im Magen und deren Beeinflussung durch Arzneimittel.* Zur Unters. über die Beteiligung des Magens an dem Resorptionsgeschäfte hat TAPPEINER Hunde benutzt, denen eine permanente Magenfistel in der Nähe des Pylorus angelegt worden war, von der aus ein Kautschukballon in den Anfang des Zwölffingerdarmes eingeschoben werden konnte. Derselbe bewirkte dann, genügend mit W. gefüllt, einen sicheren Abschluſs des Magens vom Darm. Aus den mit Chloralhydrat und Traubenzucker ausgeführten Verss. muſste geschlossen werden, daſs der Magen wss. Lsgg. nur sehr wenig, alkoh. dagegen viel leichter absorbieren kann. Kurz nach TAPPEINER hat v. ANREP nach ähnlicher Methode Verss.

veröffentlicht, bei denen das Resorptionsvermögen des Magens für wss. Lsgg. von Traubenzucker u. Pepton bedeutend höher gefunden wurde. Die Verss. TAPPEINER's und v. ANREP's unterscheiden sich aber durch die sehr verschieden grofse Konzentration der Versuchslsgg. ANREP hat mit 17—58%igen Zuckerlsgg. gearbeitet, während die von TAPPEINER gebrauchten 5% nicht erreichten. Somit schien es nicht unwahrscheinlich, dafs die Differenz in den Versuchsergebnissen in der verschiedenen Konzentration der benutzten Zuckerlsgg. zu suchen sei. Die auf TAPPEINER's Veranlassung angestellten Verss. von SEGALL ergaben auch bereits die Bestätigung dieser Vermutung, waren aber nicht umfassend genug, und Vf. wurde daher von TAPPEINER veranlafst, die Frage der Resorption im Magen nochmals und mit Berücksichtigung des Einflusses zugesetzter Arzneimittel aufzunehmen.

Die Ergebnisse der Resorptionsversuche des Vfs. mit wss. Lsgg. von Traubenzucker, Pepton u. Jodnatrium in steigender Konzentration zeigen, dafs die Resorption einen nennenswerten Betrag (2—3% der eingeführten Substanz) erst bei einer bestimmten Konzentration erreicht. Dieselbe ist für Traubenzucker- und Peptonlsg. ziemlich gleich, 5%, für Jodnatriumlsg. etwas niedriger, 3%. Zuckerlsgg. noch geringerer Konzentration werden nur ganz unbedeutend resorbiert. Die Resorption nimmt dann rasch zu, und zwar annähernd proportional mit der Konzentration der Lsgg., für Zucker und Pepton jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze. Alkoholzusatz wirkt sehr beschleunigend auf die Resorption, Zusatz von 20% A. erhöhte die Resorption von Zucker, Pepton und NaJ auf das Fünffache. Bei allen diesen Verss. wurde neben den festen Stoffen auch der A. quantitativ bestimmt, wobei sich ergab, dafs derselbe während der 2stünd. Aufenthaltszeit im Magen bis auf die letzten Spuren resorbiert worden war. Der A. ist der einzige Nahrungsstoff, der bereits im Magen, ohne Vorbereitungen erfahren zu müssen, rasch und vollständig resorbiert wird. Es ist nicht unmöglich, dafs die günstigen Wirkungen, welche man den alkoh. Genufsmitteln in Schwächezuständen zuschreibt, auf diese Eigenschaft des A. zurückzuführen sind.

Die Beförderung der Resorption durch A. läfst sich nicht blofs durch Beeinflussung der Diffusion, sondern auch durch örtliche Reizung erklären. Diese Möglichkeit würde sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn der Nachweis gelänge, dafs die Resorption in gleicher Weise auch durch andere reizende Substanzen (Gewürze) befördert würde. Vf. hat daraufhin mehrere Substanzen auf ihren Einfluſs auf die Resorption untersucht, und zwar Kochsalz, Senföl, Pfefferminz, Pfeffer u. Orexin (Phenyldihydrochinazolin). Die hiermit durch die Verss. nachweisbare, grofse Förderung der Resorption ist sehr bemerkenswert für die Bedeutung dieser Stoffe als Genufsmittel und Magenmittel. Verss. mit Bitterstoffe liefsen dagegen erkennen, dafs dieselben die Resorption nicht fördern. Cetrarin verhielt sich ziemlich indifferent, Quassiainfus wirkte sogar hemmend auf die Resorption. Schleimstoffe (Stärke, Gummi arabicum, Pflanzenschleim) wirken hemmend auf die Resorption; während z. B. aus einer 5%igen NaJ-Lsg. 11% des Eingeführten resorbiert wurde, wurde bei Zusatz von Stärke, Gummi und Althaeaschleim nur 0,5, 0,3 und 1,6% resorbiert.

Bei allen Verss. wurde die Acidität der aus dem Magen entnommenen Fl. bestimmt, um hieraus Anhaltepunkte für die während der Verss. stattgehabte Sekretion von Magensaft zu gewinnen. Bei den wss. Lsgg. ist die Sekretion bei den Zuckerversuchen am kleinsten, bei den Peptonversuchen auffällig grofs und bei den wss. NaJ-Lsgg. nimmt sie eine Mittelstellung ein. Der A. erhöht die Sekretion, aber nicht besonders stark. Die Wirkung der Gewürze auf die Sekretion ist verschieden, etwas vermehrt, erheblich vermindert oder auch gleich geblieben, wie bei einfacher wss. Lsg. Meist verringert ist die Sekretion auch bei den Verss. mit Bitterstoffen und Schleimstoffen. Die Wasserresorption zeigt sich am stärksten bei wss. u. alkoh. Peptonlsgg. Hier ist nicht nur vielfach das injizierte Volum, sondern es sind auch

noch beträchtliche Sekretmengen resorbiert worden. Eine verstärkte Resorption haben ferner fast alle Verss. mit Gewürzen ergeben. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs die gesteigerte Resorption von W. mit der Schweifsbildung im Zusammenhange steht. Die Verss. des Vfs. dürften daher der Ansicht wesentliche Stütze gewähren, dafs die schweifstreibende Wirkung gewisser Theesorten insofern durch ihren Gehalt an äth. Ölen bedingt ist, als diese raschere Resorption des W. zu stande bringen. (Z. Biolog. **29**. 277—307. 11/8.) SACHSSE.

Fritz Voit, *Die Sekretion und Resorption im Dünndarme.* Die Arbeit des Vfs. wurde zunächst angeregt durch die Verss. von HERMANN und seinen Mitarbeitern. HERMANN isolierte bei einem Hunde eine Darmschlinge, so dafs diese einen geschlossenen Ring bildete, aber noch mit ihrem Mesenterium in Verb. blieb und in normaler Weise ernährt wurde. Nach dem Tode der Tiere zeigte sich der Ring jedesmal mit einer dünnflüssigeren oder konsistenteren M. erfüllt, die in ihrem Aussehen an Fäces erinnerte. Derartige Verss. können zu wichtigen Aufschlüssen über die Kotbildung und über den Anteil, den das Darmsekret an derselben nimmt, führen und vermögen auch Licht zu verbreiten über manche Vorgänge des Stoffwechsels. Man weifs nämlich wohl, dafs der gröfste Teil des mit der Nahrung in den Körper eingeführten N meist im Harn wieder abgeschieden wird, aber man weifs nicht, wie viel N des Kotes unresorbierter Rückstand der Nahrung ist, und wieviel davon aus den Sekretionsprodukten des Verdauungskanals stammt. Ebenso ist es mit vielen anderen Stoffen, z. B. mit dem Kalk und dem Eisen, das gröfstenteils mit den Fäces aus dem Körper entfernt wird. Der leitende Gedanke für die Arbeit des Vfs. war nun, aus der Menge und der chemischen Zus. des Darmringinhaltes und aus dem Vergleich dieser Befunde mit denen aus dem übrigen Kote Anhaltspunkte zur Beurteilung der Quantität und Qualität des vom Dünndarm gelieferten Kotanteiles zu erhalten. Das Hauptinteresse konzentriert sich dabei auf die Ausscheidungsverhältnisse von Kalk- und Eisenverbb.

In kurzer Fassung ergeben sich nun aus den Unterss. des Vfs. folgende Resultate. Vf. konnte die von HERMANN gemachte Beobachtung der Ansammlung einer kotähnlichen M. in der isolierten Darmschlinge bestätigen. Die Anhäufung dieses Inhaltes ist, wie auch HERMANN annimmt, durch Sekretionsvorgänge bedingt. (Nicht durch Abstofsung von Epithelzellen, wie EHRENTHAL angenommen hat.) Bei gewöhnlicher, an N-freien Bestandteilen nicht zu reicher Nahrung besteht ein grofser Teil, bei Fleischkost fast die ganze M. des Kotes aus diesen Sekretionsprodukten, die auch beim Hunger abgesondert werden. Durch Nahrungsaufnahme wird die Absonderung etwas gesteigert. Die grofsen Verdauungsdrüsen, wie Leber und Pankreas, haben fast keinen Anteil an dieser Kotbildung. Dieselbe kommt vielmehr fast ausschliefslich den in der Darmwandung gelegenen Drüsen zu. Deshalb hat auch der Inhalt einer isolierten Darmschlinge die gleiche Zus. wie der Hungerkot und fast die gleiche, wie der Fleischkot. Der bei mäfsiger Fleischkost in den Fäces enthaltene N gehört nicht unresorbierten Bestandteilen der Nahrung an, sondern stammt fast ausschliefslich von der Sekretion in den Darm her. Die Aschenbestandteile des Fleisches dagegen werden weniger vollständig resorbiert. Neben N-haltiger Substanz und ziemlich reichlicher Asche werden in das isolierte Darmstück auch nicht unbeträchtliche Mengen von fettartigen Stoffen sezerniert.

Bei gemischter und namentlich bei gemischter kalkreicher Nahrung hat der gröfste Teil der im Kote ausgeschiedenen Kalksalze nicht im Stoffkreislauf zirkuliert, sondern stammt direkt von der Nahrung her. Ein gewisser Teil der vom Körper abgegebenen Kalkverbb. wird in das Darmrohr sezerniert, was schon aus dem Kalkgehalt des Hungerkotes ersichtlich ist. Bei Nahrungsaufnahme steigt die Kalkausscheidung in den Darm etwas. Aber auch eine sehr kalkreiche Nahrung bedingt

nur eine geringe Vermehrung derselben. Die Galle spielt bei dieser Kalkausscheidung nur eine ganz untergeordnete Rolle; es handelt sich dabei um eine physiologische Thätigkeit der Darmwanddrüsen. Ein anderer Teil des resorbierten Calciums verläfst den Organismus durch den Harn. Auch auf diesem Wege kann die Ausscheidung durch eine kalkreiche Nahrung nur in mäfsigem Grade gesteigert werden. Demzufolge mufs auch die Resorption der mit der Nahrung eingeführten Kalksalze eine beschränkte sein. Bei Fütterung von Tricalciumphosphat und Milch und ebenso bei direkter Einspritzung von gelösten Kalk-Eiweifsverbb. in den Darm wird nur sehr wenig resorbiert. Etwas gröfser gestaltete sich die Aufnahme bei Injektion von 1—3%igen $CaCl_2$-Lsgg. in das Darmlumen, wobei aber nicht ausgeschlossen ist, dafs zum Teil pathologische Veränderungen der Schleimhaut die Mehraufnahme verursacht haben.

Die Aufnahme von Eisen im Verdauungskanal bewegt sich nur in sehr geringen Werten. Die aufgenommenen kleinen Eisenmengen werden zum geringeren Teil durch die Nieren, zum gröfseren Teil aber durch die Darmwandung wieder ausgeschieden. Die Galle ist an der Eliminierung des Eisens aus dem Organismus kaum beteiligt. Das wenige Eisen, das in ihr enthalten ist, wird zum gröfsten Teil in dem Darm wieder resorbiert. Gemäfs der geringeren Eisenresorption aus der Nahrung beträgt auch das täglich in den Darm ausgeschiedene Eisen nur einige Milligramme. Der weitaus gröfste Teil des im Kot gefundenen Eisens stammt direkt von der aufgenommenen Nahrung her. (Z. Biolog. **29**. 325—97. 11/8. München. Physiol. Inst.)

SACHSSE.

W. Camerer, *Stoffwechselversuche an meinen Kindern.* Die Verss. bilden die Fortsetzung und den vorläufigen Abschlufs von früher veröffentlichten Arbeiten. Nach Ansicht des Vfs. kann man die Verss. dazu benutzen, Mittelwerte der Stoffwechselgröfsen für die einzelnen Lebensjahre von mehreren Individuen zu berechnen und die Stoffwechselvorgänge des einzelnen Individuums während der ganzen Entwicklungsperiode zu verfolgen. Endlich wird man auch den Einfluſs der Jahreszeiten auf die Stoffwechselvorgänge danach studieren können, da die Gruppen von Versuchstagen systematisch über das ganze Jahr verteilt sind. Vf. selbst ist jedoch verhindert, auf derartige Berechnungen einzugehen, und begnügt sich, die Versuchsergebnisse in der Hoffnung späterer Verwertung zu veröffentlichen. (Z. Biolog. **29**. 398—428. 11/8.)

SACHSSE.

Analytische Chemie.

L. Storch, *Anwendung der Lehren der physikalischen Chemie für die Zwecke der analytischen und technischen Chemie.* Man kann die bekannten Formeln der Gefrierpunktserniedrigung dazu benutzen, um zu berechnen, bei welcher Temperatur eine Lsg. noch flüssig, oder wie stark eine Lsg. für die Verwendung als strömende Kühlflüssigkeit sein mufs, damit sie bei einer bestimmten Temperatur nicht erstarrt. Auch läfst sich berechnen, welche Zusätze zu *Nitroglycerin* am wirksamsten dessen Gefrieren verhindern. Ferner läfst sich die Reinheit von *Essigsäure* kryoskopisch besser als mafsanalytisch ermitteln. Im *Phenol* bestimmt man den Gehalt an W., und an o-Kresol am besten kryoskopisch. Die durch ein Grammmolekül o-Kresol in 100 g Phenol hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung bestimmte der Vf. zu 62,7°. Man ermittelt zuerst den E. des Phenol $= t_2$ entfernt darauf durch Dest. das W. bis E. des Phenols einen konstanten Wert oder ein Maximum $= t_3$ erreicht, und erfährt den Prozentgehalt des Phenols an W. durch die Gleichung $p_w = \frac{t_3 - t_1}{3{,}72}$ und

den Prozentgehalt des wasserfreien Phenols an o-Kresol durch die Gleichung $p_k = (42 - t_s)\ 1{,}72$. (Ber. Österr. Ges. Förd. chem. Ind. **15**. 100—8. Juli. Prag. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

P. Vieth, *Notiz über zentrifugierende Milchprüfer. Ein Beitrag zur Debatte über die Abhandlung von Embrey.* (Vgl. **93**. I. 1090.) Der von HEINRICH verbesserte Apparat von BABCOCK gab bei 1500 Umdrehungen in der Minute Resultate, die mit den gewichtsanalytischen auf 0,03% übereinstimmten. Auch zwischen den in den Apparaten von BABCOCK und LEFFMANN-BEAM erhaltenen Zahlen findet gute Übereinstimmung statt. — In der Debatte warnt CASSAL davor, die Apparate ungeschulten Händen anzuvertrauen, da dadurch arge Mifsgriffe verursacht werden können. (Analyst **18**. 201—3.) BODLÄNDER.

P. Siedler, *Über die Bedeutung der Oxydation, des Koëffizienten der Sauerstoffveränderung und der Bakterienzahl für die sanitäre Abschätzung des Wassers.* Auf Anregung von CRISSMANN stellte Vf. vergleichende Unterss. zwischen der $KMnO_4$-Oxydationsmethode und den beiden Normen von LEWY (Bestimmung der Mikroorganismenzahl und Koëffizient der Sauerstoffveränderung) an. Nur bei sehr reinen Quellwässern ergaben alle drei Verff. untereinander und mit der Wirklichkeit übereinstimmende Werte. Im allgemeinen giebt es keine bestimmten Beziehungen zwischen dem Koëffizienten der Sauerstoffveränderung u. der Zahl der Bakterien. So schwankte die Zahl der Bakterienkolonien bei einem relativ niedrigen O-Koëffizienten von 0,07 bis 0,08 zwischen 68 (Quellwasser) und 116 000 (Flufswasser). Auch eine Regelmäfsigkeit bei ein und demselben Quellwasser zu verschiedenen Zeiten fehlt. Ebenso mangelt es an bestimmten Beziehungen zwischen Bakterienzahl u. $KMnO_4$-Verbrauch, dagegen läuft der LEWY'sche Koëffizient häufig parallel mit dem $KMnO_4$-Wert. Die Menge des gel. O ist als Wertmesser eines W. nicht zu verwenden; im Winter enthält das W. mehr O gel. als im Sommer. Die Bestimmung der gel. Stoffe im W. nach MOHR-LEWY und nach SCHÜTZENBERGER ergiebt ungleiche Werte. Die Zahl der Bakterien im W. ist als Wertmesser nicht zu erachten; vielmehr wird die $KMnO_4$-Methode in Verb. mit den übrigen chemischen Verff. nach wie vor bei der Wasseruntersuchung zu bevorzugen sein, wenn es sich nicht im besonderen Falle um die Ermittelung bestimmter Krankheitserreger handelt. (Apoth.-Ztg. **8**. 364.) HEFELM.

D. S. Macnair, *Eine quantitative Methode zur Trennung des Jods von Chlor und Brom.* Erhitzt man Chlor- oder Bromsilber mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und H_2SO_4, so entweicht Chlor oder Jod, und das Silber geht als Sulfat in Lsg. Wenn man aber Jodsilber mit demselben Gemisch erhitzt, so verwandelt es sich in Silberjodat nach der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + AgJ + 5H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + AgJO_3 + 4H_2O.$$

Das Silberjodat kann durch Behandlung mit SO_2 vollständig in Jodid zurückverwandelt werden, und dieses Verhalten läfst sich zu einer bequemen und genauen quantitativen Trennung des Jods von Chlor und Brom benutzen. Man fällt die Halogene als Silbersalze, wäscht durch Dekantieren durch ein gehärtetes Filter und spült den Nd. vom Filter mit möglichst wenig W. zu der Hauptmenge des Nds., die im Glase zurückgeblieben ist. Man mufs es vermeiden, dafs Papierfasern sich dem Nd. beimengen, weil sonst Jodverluste auftreten. Zu dem Nd. giebt man 2 g gepulvertes Kaliumdichromat und 15 ccm konz. H_2SO_4 und erhitzt, bis weifse Dämpfe von SO_3 zu entweichen beginnen. Nachdem hierdurch Chlor und Brom verjagt sind, läfst man abkühlen und verd., um die Ausscheidung von Silberjodat zu verhindern, vorsichtig mit heifsem W. Zu der 150—300 ccm betragenden klaren, grünen Lsg. giebt man eine konz. Lsg. von SO_2, die das Silber als Jodid fällt, erwärmt einige Zeit, setzt SO_2 im Überschufs hinzu und wägt das ausgeschiedene Jod-

silber wie gewöhnlich. Um das Jodsilber von Sulfat zu befreien, kocht man es nach dem Abgiefsen der klaren Lsg. mit verd. HNO_3. Im Filtrat kann man das aus dem Chlor- und Bromsilber entstandene Silbersulfat durch HCl fällen und bestimmen. Hat man in einem besonderen Teil der ursprünglichen Lsg. die drei Halogene zusammen als Silbersalze gefällt und gewogen, so ist hierdurch die Möglichkeit gegeben Chlor, Brom und Jod neben einander zu bestimmen. Die Beleganalysen sind sehr befriedigend. (J. Chem. Soc. London **63**. 1051—54. London. The People's Palace.) BODL.

L. Cantoni, *Beitrag zur Analyse der Düngemittel.* Bei Düngemitteln, welche sowohl Ammoniak- wie auch Salpeterstickstoff enthalten, bestimmt Vf. erst wie üblich den Ammoniak-N durch Dest. mit NaOH-Lsg., läfst den Kolben darauf erkalten, fügt Zn-Staub und nochmals NaOH-Lsg. hinzu und destilliert aufs neue, um den Salpeter-N zu ermitteln. Die Verluste bei diesem Verf. betragen „wenig mehr als 0,5% N", so dafs diese Methode höchstens zur vorläufigen Orientierung herangezogen werden kann. (Boll. chim. Farmac.; Pharm. Ztg. **38**. 430.) HEFELM.

Hippolyte Gruener, *Jodometrische Bestimmung der Nitrate.* GOOCH und Vf. beschrieben vor kurzem ein Verf. (**92**. II. 548), bei welchem die Nitrate durch eine Lsg. von $MnCl_2$ in HCl zers., die Zersetzungsprodd. in eine KJ-Lsg. geleitet u. die in Freiheit gesetzten Mengen des J mit $Na_2S_2O_3$ titriert werden. In dem folgenden Verf. dient HJ als Reduktionsmittel in ähnlicher Weise wie bei der Bestimmung des As_2O_5 und Sb_2O_5. — 1. Einwirkung von H_3PO_4 und KJ auf Nitrate. Kocht man eine Mischung von sirupöser Phosphorsäure mit KJ-Lsg., so werden nur Spuren von J ausgeschieden und verdampft, setzt man Nitrate zu, so wird HNO_3 wie folgt reduziert:

$$2HNO_3 + 6HJ = 4H_2O + 2NO + 3J_2.$$

Ausführung: Man bringt eine 0,05 g KNO_3 entsprechende Menge Nitrat in eine tubulierte Retorte, deren Hals wenige cm vom Bauch entfernt nach unten gebogen und durch einen Kautschukpfropf in eine Vorlage, Erlenmeyerkolben, eingefügt ist. Durch die Tubulatur der Retorte wird ein CO_2-Strom eingeführt. Man fügt zu dem Nitrat die zehnfache Menge KJ und 17—20 ccm H_3PO_4 (D. 1,43). Alles zur Lsg. verwendete W. mufs ausgekocht sein. Der Hals der Retorte taucht in eine Lsg. von $^1/_{10}$-Normal-As_2O_3 in überschüssigem $NaHCO_3$. Man kocht die Mischung im CO_2-Strom in der Retorte, bis sie vollkommen farblos geworden ist, und titriert die FF in der Vorlage mit J zurück. — Resultate recht befriedigend. — 2. Zers. der Nitrate durch $SbCl_3$. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$3SbCl_3 + 2HNO_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + 2NO + 4H_2O.$$

Ausführung: Man giebt 0,05 g KNO_3 in eine kleine Retorte, leitet 10 Minuten lang CO_2 durch den Apparat, fügt dann eine bekannte Menge einer Lsg. von $SbCl_3$ in konz. HCl hinzu und erhitzt die Mischung in einem 103—107° h. Bade 15 Min. lang. Die Vorlage enthält eine Lsg. von 0,25 g KJ in ausgekochtem W. Der Inhalt der Vorlage wird mit $Na_2S_2O_3$, der Retortenrückstand mit J titriert. — Resultate sehr befriedigend. — Beide Verff. bieten gegenüber dem Verf. mit $MnCl_2$ und HCl keine allgemeinen Vorteile dar und sind daher nur in besonderen Fällen diesem vorzuziehen. (Am. J. Science, SILLIMAN [3.] **46**. 42—50. Kent. Chem. Labor. d. Yale College.) HEFELMANN.

Jean Kickx, *Ein Wort über die Bestimmung des Salpeterstickstoffs in salpeterhaltigen Düngemitteln.* Im staatlichen Laboratorium zu Gand wird bei der Ausführung des SCHLOESING'schen Verf. wie folgt gearbeitet: Man l. 10 g einer guten Durchschnittsprobe zu 500 ccm und bringt 30 ccm, entsprechend 0,6 g Substanz, in den SCHLOESING'schen Apparat. Die Menge des erhaltenen NO in Kubikzentimetern

entspricht unter diesen Umständen fast genau den Prozenten Salpeterstickstoff in dem Düngemittel. Anstatt 2,55% Salpeter-N wurden z. B. 2,59% gefunden. Für die Fabrikskontrolle wird daher die mühevolle Berechnung der Analysenergebnisse entbehrlich. (Rev. intern. falsific. **6**. 191—92. Gand. Staatliche Vers.-Stat.) HEFELM.

Adolphe Carnot, *Über die Fällung des Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, mit Rücksicht auf seine gewichtsanalytische u. volumetr. Bestimmung.* (Vgl. S. 191.) Wenn man in die Lsg. eines Mangansalzes Wasserstoffsuperoxyd und dann einen Überschuſs von Ammoniak gieſst, so wird alles Metall als dunkelbrauner Nd. von der konstanten Zus. Mn_8O_{11} oder $5MnO_2.MnO$ gefällt. Vf. gründet darauf eine volumetrische Bestimmung, da 6 Äquivalente des Mn 5 Äquivalenten disponiblen Sauerstoffs entsprechen. Zur Ausführung der Bestimmung wird die Lsg. des Mangansalzes mit Wasserstoffsuperoxyd und dann rasch mit Ammoniak versetzt. Hierauf wird zur Zertörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds 10 Minuten lang gekocht, man läſst absitzen, dekantiert mit Ammoniakwasser, kocht abermals u. sammelt den Nd. auf einem Filter, wo er mit h. W. ausgewaschen wird. Nunmehr wird der Nd. in ein Gefäſs gespült, wo er mit 100 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 10) u. 20 ccm Normal-Oxysäure versetzt wird, nach eingetretener Lsg. wird mit Permanganat titriert. Vf. fand mit dieser Methode gute Resultate. Ein Überschuſs von Wasserstoffsuperoxyd schadet nicht. Das Ammoniak kann durch Kali ersetzt werden. Auch mit Brom und Ammoniak kann bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaſsregeln die Fällung des Mn_8O_{11} ausgeführt werden. Die Anwesenheit von Salmiak, Ammoniumnitrat und Acetat verlangsamt die Fällung des Mangans; dieser Einfluſs kann durch einen gröſseren Wasserstoffsuperoxydzusatz aufgehoben werden. Hat man Mangan von Eisen durch Kochen mit groſsen Mengen von Ammoniumchlorid oder Acetat getrennt, so ist zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans das Verf. mit Brom vorzuziehen. Die Ggw. von Zn, Cu, Ni im Co hindert die Fällung des Mangans nicht; der Nd. kann aber erhebliche Mengen der fremden Salze mit niederreiſsen, so daſs zur quantitativen Bestimmung wiederholte Fällung notwendig ist. Die Ggw. von Eisensalzen beeinträchtigt die Genauigkeit der volumetrischen Bestimmung des Mangans nicht, falls die Eisensalze nicht vorherrschen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 613—22.) FROMM.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle.* II. Mitteilung (vergl. **91**. II. 777). Der Gang der Unters. ist der nämliche, wie bei den früheren Arbeiten über die äth. Öle aus Koniferen. Auſser mit dem Brom-, Chloroform- und Essigsäurereagens stellte Vf. noch Verss. mit $FeCl_3$ und bei einigen Ölen mit fuchsinschwefliger Säure an. — Das $FeCl_3$-Reagens erhält man durch Verd. von zwei bis vier Tropfen der offiziellen $FeCl_3$-Lsg. mit 30 g 95%ig. A. Zu der alkoh. Lsg. der äth. Öle setzt man das Reagens tropfenweise hinzu und beobachtet die etwa auftretenden Farbenerscheinungen. — Fuchsinschwefligsäure-Reagens stellt Vf. durch Lösen von 0,1 g Rubin in 1 l W. und Einleiten von SO_2 bis zur Entfärbung dar. Zur alkoh. Lsg. der äth. Öle fügt man das 2—3-fache Vol., mischt die Fl. gut durch und notiert die nach Verlauf von 10—15 Min. eintretende Färbung.

B. Öle aus der Familie der Labiaten. Hierbei bestimmte Vf. auch die Menge der in NaOH-Lsg. l. Anteile, indem er 1—2 ccm Öl in einer graduierten Röhre mit 4—8 ccm 15%ig. NaOH-Lsg. schüttelte und nach erfolgter Klärung die Volumabnahme der äth. Öle ablas. — 1. *Ol. Basilici.* Bei gut riechenden Ölen l. sich schon das erste Destillat in 70%ig. A., um darauf in den folgenden Fraktionen immer schwerer löslich zu werden. Alle Öle scheinen Cineol oder einen ähnlichen Körper zu enthalten (vgl. **91**. II. 777). Beigemischtes Terpentinöl geht in das erste Destillat über, das dadurch ganz erheblich schwerer löslich wird. — 2. *Oleum Hyssopi.* Von frischen Ölen gehen 44—50% in das erste Destillat über, 66—70% in die ersten

beiden Fraktionen von gleicher Löslichkeit: 1 Vol. Öl l. in 3,6 Vol. 90%ig. A. Gemeinsame Rkk. waren nicht zu entdecken. — 3. *Oleum Lavandulae offic.* Zur sicheren Wertschätzung eines Lavendelöles kann diejenige Menge Öl dienen, welche sich in 2—3 Vol. 70%ig. A. l. Es giebt Öle, welche in 70%ig. A. l. Fraktionen enthalten, und diese repräsentieren die gut riechenden Öle. In 70%ig. A. l. sich bei diesen Ölen, je nach ihrer Güte, 52—86%. Die weniger gut riechenden Öle, die sogen. ordinären Öle, enthalten in den letzten Fraktionen gröfsere Mengen von in A. swl. Anteilen, die mit Br-Chlf. und Essigsäurereagens sehr intensive, schöne Farbenreaktionen liefern, die auffallend an Copaïvabalsamöl erinnern. Die besten Mitchamöle enthalten von solchen Anteilen ca. 7%, die ordinären Öle 15—37%; wahrscheinlich sind diese auf die gleichzeitige Verwendung von Blättern bei der Destillation zurückzuführen. Zusätze von Terpentinöl erkennt man unschwer an der Schwerlöslichkeit der ersten Fraktion in A. — 4. *Oleum Lavandulae Spicae.* Die Löslichkeit der ersten Anteile in A. läfst sich, da sie aufserordentlich verschieden ist bei Ölen verschiedener Provenienz, diagnostisch nicht verwerten. Zusätze von viel Terpentinöl erkennt man hierbei nur an der Zunahme der ersten Destillate. Gegenüber Br-Chlf. und Essigsäurereaktif verhält sich das Öl wie Ol. Lavandulae offic. Cineol war in Ol. Lavand. Spicae schon von VOIRY nachgewiesen worden. — 5. *Oleum Majoranae.* In die erste Fraktion gehen bei guten Ölen bis 32% über, in die ersten beiden Fraktionen 54%; in 2—3 Vol. 70% A. l. sich 22—34%. (Forts. folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 417—21. 433—36. 449—53. 465—69. 481—85. 497—501.) HEFELM.

Ferdinand Ulzer, *Bestimmung des Indigotins im Indigo.* Das Verf. Vfs. ist unabhängig von den organischen Begleitern des Indigotins und liefert demnach auch bei weniger gehaltreichen Indigosorten gute Resultate. Etwa 1 g der höchst fein gepulverten Probe wird mit 50 ccm 5%ig. NaOH-Lsg. unter Zusatz von 10 ccm H_2O_2-Lsg. (Konzentration nicht angegeben) 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten wird mit W. auf das doppelte Vol. verd. und durch ein tariertes Filter filtriert. Der Nd. wird zunächst mit h. W., darauf mit 1 : 10 verd. HCl, hierauf abermals mit W. u. schliefslich mit sd. A. so lange gewaschen, bis das Filtrat blafsblau abläuft. Sodann wird der Nd. bei 100° getrocknet, gewogen und verascht, um die geringe Menge Asche ebenfalls zu wägen und abzuziehen. Verdampft man die alkoh. Filtrate zur Trockne und trocknet den Rückstand bei 100° bis zur Konstanz, so erfährt man annähernd den Gehalt an Indigorot. — Guter Indigo ergab rund 70% Indigotin und rund ca. 3% Indigorot. (Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien 1892. 215; DINGL. Pol. J. **289**. 94. Wien. Tech. Gewerbe-Mus.) HEFELMANN.

Alex. Grandval und **Henri Lajoux**, *Bestimmung der Alkaloide in den Gewächsen.* Die kürzlich von den Vff. angegebene Methode der Caffeïnbestimmung (S. 166) läfst sich mit geringen Abänderungen, wie Vff. an der Bestimmung des Emetins und Cocaïns zeigen, allgemein für die Bestimmung der Alkaloide in den Gewächsen benutzen. — 1. *Emetinbestimmung.* Man giebt in eine Röhre 8 ccm Ä., 3 ccm 95%ig. A. und 2 ccm NH_3-Fl., schüttelt das Gemisch stark durch, so dafs eine Trennung der Fll. vermieden wird, und setzt es auf einmal zu 10 g Ipecacuanhapulver. Man verreibt die M. gründlich, bringt sie mit Hilfe von Verbandwatte in einen Extraktionsapparat und erschöpft sie darin mit 100 ccm Ä., bis ein Tropfen des Ä. nach dem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 auf Zusatz von K-Hg-Jodid keinen Nd. mehr liefert. Das Ätherextrakt schüttelt man mit 2 ccm 1 : 10 verd. H_2SO_4 u. 3 ccm W., trennt die saure wss. Schicht vom Ä., wäscht den Ä. mit je 4 ccm W. mehrmals aus, übersättigt die abgetrennten sauren Lsgg. mit NaOH-Lsg., äthert sie aus und verdampft die äth. Emetinlsg. Das Emetin wird rein und kaum gelblich gefärbt erhalten. Gute Ipecacuanhawurzel liefert 1,6—1,8% Emetin; in einer „kultivierten" Ipecacuanha fanden sich nur 0,02% Emetin. Macht man den sauren Alkaloidauszug

statt mit NaOH mit NH_3 alkal., so entzieht Ä., z. B. bei Sparteïn, nicht alles Alkaloid. Verd. NaOH-Lsg. wirkt k., zumal bei sofortigem Ausäthern, nicht zers. auf Aconidin, Emetin, Sparteïn etc. ein. — *Cocainbestimmung.* Das Verf. ist dasselbe wie bei der Emetinbestimmung. — *Trennung von Cocain und Ecgonin.* Der reine Alkaloidrückstand wird mit 2 ccm W. und verd. HBr tropfenweise versetzt, die Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt und mit festem KBr-Pulver gesättigt. Beim Erkalten ergiebt sich eine kryst. M. eines Doppelsalzes von Cocain-K-Bromid. Man wäscht das sorgfältig verriebene Magma mit k. gesättigter KBr-Lsg. aus, welche alles Ecgonin entfernt, ohne merkliche Mengen Cocainbromid zu lösen, löst den Rückstand mit sd. W., schüttelt die erkaltete Lsg. mit NaOH-Lsg. und Ä. aus und läfst das Ätherextrakt verdunsten. Das Cocain bleibt kryst. u. völlig farblos zurück.

Allgemeiner Gang der Alkaloidbestimmung. Alkaloide, welche sich leicht in Ä. lösen, werden nach obigen Beispielen bestimmt, anderenfalls wählt man als Extraktionsmittel Chlf. Bildet sich beim Ausschütteln eine Emulsion, so erwärmt man diese, bis Chlf. zu verdampfen beginnt, worauf eine scharfe Trennung der Flüssigkeitsschichten eintritt. (Rev. inter. falsific. **6**. 186—88.) HEFELMANN.

S. Rideal, *Schwefelsäurehydrolyse des Butterfettes.* Bei der Prüfung des von J. PINETTE (**93**. I. 803) modifizierten Verfs. von KREIS (**93**. I. 234) zur Bestimmung der REICHERT-MEISSL'schen Zahl erhielt Vf. bei Naturbutter wie auch bei Margarine etwas, nämlich um 0,3, höhere Werte als nach dem MEISSL'schen Verf. In der Diskussion weist HEHNER darauf hin, dafs er schon vor Jahren die Schwefelsäurehydrolyse versucht habe, jedoch mit schlechtem Erfolg; falsche Resultate wurden zumal bei Margarine erhalten, die viel pflanzliche Fette enthielt. (Analyst **18**. 165—70. [Juli*] London.) HEFELMANN.

H. Droop Richmond u. **L. K. Boseley**, *Zur Analyse der kondensierten Milch.* Bei der Gesamtanalyse der kondensierten Milch sind folgende Bestimmungen auszuführen: Trockensubstanz, Fett, Asche, Milchzucker, Caseïn, Albumin, Gesamteiweifs (nach RITTHAUSEN), freie Säure als Milchsäure. Man l. 15—30 g zu 100 ccm, wägt die Lsg. und verwendet zu den einzelnen Bestimmungen gewogene Mengen der Lsg. 1. Trockensubstanz und Asche. 5 g der Lsg. werden mit Asbest in einer Schale bis zur Konstanz eingetrocknet, wozu 12—18 Stunden erforderlich sind. Die Trockensubstanz wird in der Muffel verascht. — 2. Fett. 5 g der Lsg. werden nach dem ADAMS'schen Verf. behandelt. Zur Kontrolle extrahiert man den Nd. beim RITTHAUSEN'schen Verf. — 3. Milch- und Rohrzucker. Die polarimetrische Bestimmung ist nicht angängig, da der Zucker partiell karamelisiert ist; am besten bestimmt man vor u. nach der Inversion das Kupferreduktionsvermögen gewichtsanalytisch. — 4. Caseïn und Albumin. Nach SEBELIEN (Ztschr. physiol. Chem. **13**. 135) oder nach folgender Modifikation des RITTHAUSEN'schen Verf. 10 g der mit ca. 200 ccm verd. Milch werden mit verd. NaOH-Lsg. und Phenolphtaleïn als Indikator neutralisiert und mit 2—2,5 ccm 6,5%ig. Kupfervitriollsg. gefällt. Man wäscht den Nd. durch Dekantieren aus, trocknet ihn auf tariertem Filter, entzieht das Fett, trocknet die fettfreie M., verbrennt sie und zieht die Asche ab. Enthält das Milchprodukt Albumose, so fällt die Bestimmung nach RITTHAUSEN zu niedrig aus. — Im Handel kommt jetzt auch sog. ungesüfste kondensierte Milch vor; eine Probe hatte folgende Zus.: 63,47% W., 10,72% Fett, 13,94% Zucker, 9,81% Caseïn, 0,49% l. Albumin und 2,07% Asche. Neben kondensierter Milch aus Vollmilch begegnet man auch solcher aus zentrifugierter, abgerahmter Milch. Diese Sorte enthält nur etwa 1% Fett. (Analyst **18**. 170—74. [Juli*] London.) HEFELMANN.

H. Droop Richmond und **L. K. Boseley**, *Über den Nachweis der Verfälschung frischer Milch durch verdünnte kondensierte Milch.* FABER empfahl zu diesem Zwecke die Bestimmung des l. Albumins, dessen Gehalt durch Zusatz verd. kondensierter Milch

erheblich herabgedrückt wird. Frische Milch enthält 0,35—0,45% l. Albumin. Eine weitere Methode gründet sich auf das geringere Rotationsvermögen des Milchzuckers nach Erhitzung der Milch. Findet man polarimetrisch weniger als 52% Milchzucker in der fettfreien Trockensubstanz, so bestimmt man denselben aufserdem gravimetrisch mit FEHLING'scher Lsg. Milchsäure u. Milchzucker machen bei frischer Milch 55% der fettfreien Trockensubstanz aus. Bei frischer Milch differierte die Polarisation u. die Gewichtsanalyse des Milchzuckers nur um höchstens 0,15%. Es ist hierbei aber zu berücksichtigen, dafs das Verf. nur dann beweisend ist, wenn der Milchzuckergehalt noch nicht durch Milchsäuregärung herabgedrückt worden ist. Zum Nachweis der Wässerung ziehen Vff. aufserdem noch die Diphenylaminreaktion auf N_2O_5 heran. (Analyst **18**. 174—80. [Juli*] London.) HEFELMANN.

Alfred H. Allen und **C. G. Moor**, *Essig*. Vff. diskutierten an der Hand der Litteratur die Frage, ob man unter „Essig" schlechthin auch den aus Holz dargestellten Essig zu verstehen habe oder nur den durch Gärung bereiteten Essig. Mit Ausnahme von BRANNTEN begreifen alle Autoren unter Essig nur das Prod. der Essigsäuregärung, nicht aber den minderwertigen Holzessig. — Betreffs der Ansprüche an den Essigsäuregehalt weichen die Pharmakopöen erheblich von einander ab: die deutsche fordert wenigstens 6% Essigsäure, die russische 5%, die österreichische 6%, die belgische 5,6%, die französische 8—9%, die nordamerikanische 4,6% und die englische 5,41%; die öff. Chemiker Englands endlich legen als unterste Grenze 3% Essigsäure für den Essig als Handelsprodukt fest. (Analyst **18**. 180—83. [Juli.] London.) HEFELM.

L. Delaye, *Über die Analyse und mikroskopische Prüfung der Mehle*. (Schlufs von S. 297.) Lolium tremulentum erkennt man mkr. leicht an den Stärkezellen, die in ihrer Form den Reisstärkezellen ähneln, jedoch einen geringeren Durchmesser besitzen. — Agrostemma Githago läfst sich mkr. nachweisen, indem man das Mehl 12 Stunden mit einer Lsg. von 8 g Chloral auf 5 g W. mazeriert; die Zellen der Schale zeigen u. Mk. dann eine tiefbraune Farbe und charakteristische Zickzack-Randform. Wegen des Saponingehaltes verleiht Agrostemma dem Mehl einen scharfen Geschmack und eine toxische Wirkung. — Melampyrum arvense. Man bereitet aus dem Mehl mit Essigsäure einen weichen Teig, der bei Ggw. von Melampyrum eine violette Farbe annimmt. Das Brot wird bläulich gefärbt und erhält eine unangenehme Schärfe. — Zur Unters. auf schädliche Metalle verascht man 200 g Mehl in der Muffel u. zieht die Asche mit HNO_3 (D. 1,33) aus etc. OGIER u. BERTRAND fanden bei einer epidemischen Pb-Vergiftung durch Mehl als Ursache die Verwendung eines mit stark Pb-haltigen Zinn überzogenen Elevators. (Rev. intern. falsific. **6**. 188—90. Lüttich. Krankenhaus.) HEFELMANN.

Alfred Smetham, *Notizen über Reisöl und Maisöl*. Das aus Reismehl ausgepreſste Öl enthielt 64% freie Fettsäuren, und das durch Ä. aus dem Mehl ausgezogene 77,2%. Dagegen war der Gehalt an freien Fettsäuren in dem aus ungemahlenem Reis ausgezogenen Öl etwas über 30%; es scheint, dafs in dem in Rangoon dargestellten Mehl das Fett leichter freie Fettsäuren abspaltet, als in dem ungemahlenen Reis. — Maisöl absorbiert 116,3% Jod und hat die Verseifungszahl 282. (Analyst. **18**. 191—93. [7/6.*] [Juli.] London.) BODLÄNDER.

Alfred Smetham, *Über schnelle Verseifung für analytische Zwecke*. Um zur Bestimmung der Verseifungszahl die Einw. des alkoh. Kalis zu beschleunigen und bei Ggw. von Mineralöl das Ende der Rk. sicher zu erkennen, empfiehlt es sich, zu etwa 3 g des Fettes 20 ccm Äther und 30 ccm alkoh. Kalilauge zu setzen. Indem der Ä. das Fett löst, bringt er dasselbe in enge Berührung mit der Kalilauge, und es bleibt zum Schlufs eine klare Lsg. des Mineralöls zurück, so dafs man sicher ist, dafs dieses kein verseifbares Fett einschliefst. Ein gröfserer Zusatz von Ä. ist nicht

zweckmäfsig, weil dadurch der K. des Gemisches zu sehr herabgedrückt wird. Die Verseifung ist in 15—30 Min. beendet. (Analyst. **18**. 193—97. [7/6.*].) BODLÄNDER.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Jodosobenzoësäure.* Die Jodosobenzoësäure läfst sich in besserer Ausbeute als bisher gewinnen, wenn man die o-Jodbenzoësäure, statt mit Salpetersäure, wie im Hauptpatent, mit einem Permanganat, z. B. Kaliumpermanganat, oxydiert. (Patentbl. **14**. 743. DRP. 69 384. 11/12. 92.; Zus.-Pat. zu 68 574. 5/8. 92. — C. **93**. II. 246.)

E. Merck, *Darstellung der Acetyl-, bezw. Propionylverbindungen der p-Oxyphenylurethane oder deren Äther.* Die p-Oxyphenylurethane und deren Ä. von der allgemeinen Formel:

$$C_6H_4(OH)N{<}^{H}_{COOR'} \qquad C_6H_4(OR^1)N{<}^{H}_{COOR}$$

liefern beim Erhitzen mit Eg., Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid Acetylverbb. von der Formel:

$$C_6H_4(OH)N{<}^{COCH_3}_{COOR}, \text{ bezw. } C_6H_4(OR^1)N{<}^{COCH_3}_{COOR}.$$

Die Propionylverbb. erhält man in derselben Weise. Beide Reihen von Verbb. sind wohl charakterisierte, gut krystallisierende Körper, welche in k. W. schwer bis sehr schwer löslich sind und stark antipyretische und analgetische Eigenschaften besitzen. (Patentbl. **14**. 743. DRP. 69 328. 12/9. 92.)

Haarmann & Reimer, *Darstellung von Monocarbonsäuren, welche nach der Formel $C_9H_{14}O_2$ zusammengesetzt sind, von Dicarbonsäuren, welche der Formel $C_9H_{14}O_4$ entsprechen, sowie von Anhydriden der letzteren aus Campherarten.* Das Verf. stützt sich auf die Beobachtungen, dafs gewisse nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzte Campherarten, welche als Methylketone, d. h. die Ketongruppe $COCH_3$ enthaltend, ermittelt wurden, bei der Einw. von Brom und Alkali Monocarbonsäuren von der Formel $C_9H_{14}O_2$ liefern; dafs diese Campherarten durch verd. Kaliumpermanganatlsg. zu Ketonsäuren oxydiert werden, welche unter dem Einflufs von Brom und Alkali in Dicarbonsäuren von der Formel $C_9H_{14}O_4$ übergehen, und dafs die letzteren unter der Einw. von wasserentziehenden Mitteln Anhydride von der Formel $C_9H_{12}O_3$ liefern. Solche Campherarten wurden in dem Rainfarn-, Absinth-, Salbei- und dem Thujaöl aufgefunden. — Die aus dem Campher des Rainfarnöls mittels Brom und Natronlauge gewonnene Monocarbonsäure destilliert bei einem Druck von 15 mm bei 113,5° und erstarrt in der Kältemischung zu Nadeln. Wird dieser Campher in üblicher Weise mit verd. Chamäleonlsg. oxydiert, so erhält man eine unter 10 mm Druck bei 169° destillierende Ketonsäure, welche bei weiterer Oxydation mit Brom und Natronlauge unter Abspaltung von Bromoform zwei isomere Dicarbonsäuren von der Formel $C_9H_{14}O_4$ liefert, von denen die eine in weifsen, bei 141° schmelzenden Blättchen krystallisiert. Diese Dicarbonsäure geht durch Erhitzen mit Essigsäure oder Acetylchlorid in ein unter 16 mm Druck bei 171° siedendes, bei 55° schmelzendes Anhydrid über. — Die vorstehenden Produkte sollen zu Zwecken der Parfümerie u. Pharmazie verwendet werden. (Patentbl. **14**. 769. DRP. 69 426. 9/11. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Salicylsäureacetylamidophenylester.* Anstatt, wie im Hauptpatent beschrieben, Salicylsäure mit p-Nitrophenol zu kondensieren und das gebildete Nitrosalol zu reduzieren und zu acetylieren, wird unter Benutzung des durch die Patente Nr. 38 973 u. Nr. 43 713 geschützten Verf. direkt das Acetyl-p-amidophenol mit Salicylsäure bei Ggw. von Kondensationsmitteln wie Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid vereinigt. (Patentbl. **14**. 743. DRP. 69 289. 22/1. 92.; Zus.-Pat. zu 62 533. 11/4. 91. — C. **92**. II. 855.)

Schlufs der Redaktion: den 29. Aug. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. **Nr. 12.** **20. September.**

Medizinische Chemie.

W. Reuss, *Über Kreolin.* Vf. untersuchte Kreolinpräparate aus dem Jahre 1887, und zwar JEYE's Präparat Kreolin Pearson und das älteste deutsche Präparat der chemischen Fabrik Eisenbüttel-Braunschweig. Zu diesen Untersuchungen dienten von jeder Sorte mehrere Proben verschiedener Bezugsquelle. Die in W. l. Bestandteile des englischen Präparates betrugen 18,75% des angewandten Kreolins, in den deutschen Präparaten 24,60%. Aufserdem wurden festgestellt D., die Alkalität, die Mineralbestandteile. Schlüsse aus seinen Bestimmungen zieht Vf. nicht. (Pharm. Ztg. **38**. 424—25. 8/7.) PROSKAUER.

K. Bohland, *Über den respiratorischen Gaswechsel bei verschiedenen Formen der Anämie.* Zu den Verss. diente das Verf. von ZUNTZ u. GEPPERT. Die Unterss. verschiedener Autoren stellten als Mittel bei Gesunden für deren respiratorischen Stoffwechsel: 3,08 ccm CO_2-Ausscheidung und 3,81 ccm O_2-Verbrauch pro Kilogramm Körpergewicht u. Minute fest. Die betreffenden Maximal- u. Minimalzahlen sind für CO_2 3,68 und 2,28 ccm, für O_2 5,21 und 2,63. Während Gesunde eine Ventilationsgröfse von 5—7 l pro Minute besitzen, beobachtete Vf. bei seinen Patienten eine solche von 8—10 l und eine bis zu 6,179 ccm gehende Ausscheidung von CO_2 und bis 6,62 ccm O_2-Verbrauch. Eine Herabsetzung des respiratorischen Stoffwechsels bei der Anämie besteht in der Ruhe nicht; daher läfst sich auch die Steigerung des Eiweifszerfalles bei manchen Anämien hierdurch nicht erklären. In manchen Fällen der Anämie und bei der Ruhe findet man zwar eine Steigerung des respiratorischen Stoffwechsels, besonders bei den Anämien, für welche auch eine Erhöhung des Eiweifszerfalles konstatiert ist, ohne dafs jedoch dabei eine Temperatursteigerung zu stande kommt. (Berl. klin. Wchschr. **30**. 417—20. I. Med. Klin. Bonn.) PROSKAUER.

Hans Aronson, *Experimentelle Untersuchungen über Diphtherie und die immunisierende Substanz des Blutserums.* Vf. beschreibt seine Immunisierungsverss., die er an Hunden ausgeführt hat, u. die im wesentlichen mit denen anderer Forscher übereinstimmen. Die Verss. von BEHRING, die Antitoxine des Blutes in konzentrierterer Form oder als solche zu isolieren, sowie diejenigen von EHRLICH und BRIEGER, die Antitoxine der immunisierenden Milch zu erhalten (**93**. II. 620), haben noch nicht zu definitiven Ergebnissen geführt. Dem Verfasser ist es gelungen, ein Verf. zur Darst. der Antikörper in fester Form zu finden, welches bezüglich der Konzentration und Ausbeute mehr leistet, als die bisher bekannten. Wie dies geschieht, wird nicht angegeben. Man kann bei genauer Anwendung seiner Methode von filtrierten gifthaltigen Diphtheriebouillonkulturen zu relativ ungiftigen, dafür aber immunisierenden Substanzen gelangen. Die aus Blutserum dargestellten Antikörper stellen weifse, in W., besser in verd. Alkali l. Substanzen dar, welche alle Rkk. der Eiweifskörper liefern. Dieselben können, vorher im Vakuum bei 40° getrocknet, auf 102—103° erhitzt werden, ohne ihre Wirksamkeit einzubüfsen. Sie stellen die wirksame Substanz des Blutserums nicht etwa in chemisch reiner Form dar, enthalten aber fast die theoretisch berechnete Menge der Antitoxine. (Berl. klin. Wchschr. 1893. Nr. 25. Sep. v. Vf. [31/5.*] Berl. med. Ges.) PROSKAUER.

A. B. Griffiths, *Über Vergiftung durch in schlecht verschlossenen Büchsen eingelegte und verdorbene Fischwaren.* Aus fauligen Sardinen hat der Vf. ein neues Ptomain extrahiert, das er als *Sardinin* bezeichnet. Die faulige M. wurde mit W. ausgekocht, filtriert und mit Bleiessig gefällt, das Filtrat wurde mit H_2S entbleit, eingedampft und mit Amylalkohol extrahiert. Die Lsg. in Amylalkohol wurde mehrmals mit W. ausgeschüttelt, dann mit H_2SO_4 angesäuert und mit Ä. geschüttelt, wodurch die aromatischen Oxysäuren entfernt wurden. Nach Entfernung des Ä. wurde die amylalkohol. Lsg. auf ein Viertel ihres Volums zur Verflüchtigung der flüchtigen Säuren eingedampft, darauf die H_2SO_4 durch Barytwasser gefällt u. der überschüssige Baryt durch CO_2 ausgeschieden; das Filtrat wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt und durch Sublimat gefällt. Der Nd. wurde ausgewaschen, durch H_2S zersetzt, u. aus dem Filtrat vom HgS wurde das Chlorid des Ptomains krystallisiert erhalten, welches aus der wss. Lsg. durch Kalk frei gemacht, in Chlf. gel. und mit A. u. W. gewaschen wurde.

Das *neue Ptomain* ist eine weiſse krystallinische Substanz, ist in W. mit alkal. Rk. l. und wird durch HCl in Form eines krystallinischen Chlorhydrats gefällt. Die Platin- u. Golddoppelsalze sind gelbe, krystallinische Verbb. Phosphorwolframsäure giebt einen gelblichweiſsen, Phosphormolybdänsäure einen grünlichen, Pikrinsäure einen gelben Nd. Die Zus. der Base ist $C_{11}H_{11}NO_2$. Dieselbe ist giftig und ruft Brechen, Diarrhoe u. Tod hervor und ist zweifellos die Ursache der Giftwirkung von verdorbenen oder schlecht eingelegten Sardinen. Es wurden bisher aus Fischen folgende Ptomaine isoliert. Parvolin, $C_9H_{13}N$, Hydrocollidin, $C_8H_{13}N$, Scombrin, $C_{17}H_{28}O_4$, alle drei aus Makrelen, Muscarin, $C_5H_{13}NO_2$, Gadinin, $C_7H_8NO_2$, und Äthylendiamin, $C_2H_8O_2$, aus Stockfischen, Mytilotoxin, $C_7H_{15}NO_2$, Collidin, $C_8H_{11}N$, u. Coridin, $C_{10}H_{15}N$, aus Blackfischen. Die Vergiftungen durch verdorbenes Fleisch rühren meist von Neuridin, $C_5H_{14}N_2$, die durch verdorbenen Käse von Tyrotoxicon, $C_6H_5N_2$, her. (Chem. News **68**. 45—46. 28/7.) BODLÄNDER.

Ferdinand Hueppe, *Über wasserlösliche Kresole in der operativen Medizin und Desinfektionspraxis.* Die Arbeit von ENGLER u. DIECKHOFF (**93**. I. 171) bestätigen, wie Vf. meint, den von ihm hervorgehobenen Unterschied zwischen Lysol u. Kreolin, wonach das Teeröl für Kreolin viel KW-stoffe, dasjenige für Lysol dagegen mehr Phenole enthält. Erstere sind in Seifenlsg. wl., letztere ll. Die in der durch Wasserzusatz bewirkten Kreolinemulsion schwebenden Tröpfchen von KW-stoffen entreiſsen der Lsg. beim Verd. einen Teil der Phenole, daher wirken die KW-stoffe wie ein Extraktionsmittel. — Das Lysol des Handels war früher alkal., und erst seit 1891 wird Lysolum purum in den Handel gebracht, das frei von freiem Alkali ist. Vf. schreibt die letztere Thatsache der von ihm empfohlenen Einführung des Solveols zu, welches neutral ist und daher das alkal. Lysol zu verdrängen drohte.

Da alle genannten Desinfektionsmittel für den medizinischen Gebrauch nur in verd. Zustande angewendet werden dürfen, so ist die neutrale Rk. der Solveollsg. ein Vorzug vor den alkal. reagierenden Lsgg. des Lysols. Letzteres besitzt zudem eine inkonstante Zus. u. steht also auch hierin dem Solveol nach. Die Solveole sind neutrale wss. Lsgg. der Kresole für medizinische Zwecke bestimmt; als Lösungsmittel fungieren bei ihnen die Salze der o-Oxycarbonsäuren oder o-Oxysulfosäuren, während bei den alkal. Solutolen, für die grobe Desinfektion bestimmt, die Kresole in Kresolalkali gel. sind. Vf. sucht darzulegen, daſs zur Antisepsis und Asepsis, d. h. zum eigentlichen ärztlichen Gebrauche die groſsen Vorzüge der Kresole nur in der Form der neutralen wss. Solveole voll zur Geltung kommen, daſs in dieser Form aber auch endlich die Möglichkeit geboten ist, sowohl die viel ätzendere und weniger leistende Carbolsäure, als das giftige Sublimat durch etwas Zweckmaſsigeres zu ersetzen.

Vf. polemisiert gegen gewisse Äuſserungen in den Arbeiten von ENGLER u. DIECK-

HOFF, sowie von BUTTERSACK (**92.** II. 580), welchen er vorwirft, die chemischen Unterschiede zwischen Solveolen und Solutolen nicht klar erkannt zu haben, u. führt weiter aus, dafs letztere auch bezüglich der Desinfektionskraft dem Lysol überlegen sind. (Berl. klin. Wchschr. **30.** 494—98. Prag.) PROSKAUER.

H. Leo, *Über die Stickstoffausscheidung der Diabetiker bei Kohlehydratzufuhr.* Bei normalen Individuen war nach Darreichung eines Probemahles, bestehend aus 75 g Rohrzucker, 120 g Maizena, 50 g Butter, eine deutliche Steigerung der ausgeschiedenen N-Mengen im Vergleich zu dem nüchternen Zustande eingetreten, welche durch eine vermehrte Harnsekretion veranlafst war. Auch beim Diabetiker zeigte sich kurze Zeit nach Aufnahme des Probemahles ein beträchtliches Ansteigen der im Harn ausgeschiedenen N-Mengen. Das Ansteigen geht fast parallel mit einer Steigerung der Zuckerausscheidung u. der Harnmenge. Kurz nach dem Ansteigen war ein mehr oder weniger deutlicher Abfall der genannten Bestandteile bemerkbar. Im allgemeinen ist die Steigerung der N-Ausscheidung beim Diabetiker eine beträchtlichere, als beim normalen Individuum. Bei einem Falle von schwerem Diabetes wurde mit Sicherheit nachgewiesen, dafs unter der vermehrten Zufuhr von Kohlehydraten in der Nahrung bei gleichbleibendem Körpergewicht die N-Ausscheidung durch den Harn sich beträchtlich verminderte.

Eine weitere Reihe von Verss. zeigte, dafs bei gleicher Harnsekretion die N-Ausscheidung durch Harn und Kot eine geringere ist, wenn zugleich Kohlehydrate in der Nahrung zugeführt werden, dagegen eine höhere, wenn diese in der Nahrung fehlen. Eine wirkliche Ersparung an Eiweifs ergab sich für die Patienten nicht. Im allgemeinen haben aber die Versuche für den Diabetes mellitus, und zwar schweren Grades, die eiweifsersparende Wirkung der Kohlehydratnahrung erwiesen. (Z. klin. Med. **22.** 225—44. Bonn.) PROSKAUER.

E. Grawitz, *Klinisch experimentelle Bluntersuchungen.* Beim Eintritt von Kochsalz, Glaubersalz und Bittersalz in das Blut findet eine rasche Verd. desselben statt, welche nach HEIDENHAIN durch eine Anziehung von Fl. aus den Geweben bewirkt wird. Bringt man diese Salze in den Verdauungskanal, so treten, besonders gilt dies für Kochsalz, aus dem Blute Flüssigkeitsmengen in den Darm über, die zu einer nachweislichen Eindickung des Blutes führen können. Wie die Salze, wirkt die Einbringung von Blutserum in das Blut. Eindickende Wirkung auf das Blut hat die Galle (wahrscheinlich die gallensauren Salze oder vielleicht ihre Zerfallsprodd.), ferner Bouillonkulturen von Cholerabacillen nach mehrtägigem Wachstum, aber nicht die jüngeren Kulturen, u. von Diphtheritisbacillen, wogegen Bouillonkulturen der eitererregenden Kokken und der Milzbrandbacillen eine leichte Verdünnung des Blutes nach sich ziehen. Es hängen diese Erscheinungen mit der als Giftwirkung der Bakterien bezeichneten Schädigung des Organismus zusammen; die toxischen Eindickungen des Blutes bei Cholera- und Diphtheritisinjektion werden bald aufgehoben, sobald man blutverdünnende Substanzen, wie Salze oder Blutserum, injiziert. (Z. klin. Med. **22.** 411—48. Berlin II. Med. Klinik.) PROSKAUER.

Th. J. Zerner, *Bildung von Harnsäuresedimenten.* Die Harne von 25 Kranken (zum Teil Arthritis urica), von denen eine Anzahl Harnsäure- und Uratsediment enthielt, wurden auf Harnstoff, Harnsäure, Gesamtphosphorsäure, saure und neutrale Phosphate quantitativ untersucht. Die Gesamtmenge der Phosphate wurde durch Titrieren mit Uranlsg. und Kochenille, die Menge der sauren u. neutralen Phosphate nach der Methode von FREUND ermittelt. Diese Methode beruht darauf, dafs die in neutraler Form (Dinatriumphosphat) vorhandenen Phosphate durch Chlorbarium in unl. Ba-Salze übergeführt werden. Die im Filtrate als saures Salz vorhandene Phosphorsäure wird mit Uranlsg. titriert. Aus den Resultaten geht hervor, dafs eine bestimmte Relation zwischen dem Ausfallen von Harnsäure und dem Verhältnis von

neutralem Phosphat und Harnsäure besteht. Die Bildung eines Sediments erfolgt nicht, wenn das Verhältnis Harnsäure : P_2O_5 der neutralen Phosphate kleiner ist als 0,35—0,4. Die Menge der sauren Phosphate scheint die Bildung des Sediments nicht zu beeinflussen. Mangel an neutralem Phosphat wird andererseits die Entstehung des Nd. in Harnen mit subnormalem Harnsäuregehalt und geringer Acidität herbeiführen. Diese Verhältnisse dürften auch für die Abscheidung von Harnsäure in den Geweben maſsgebend sein. Die Berücksichtigung der Menge von neutralen Phosphaten im Harne kann schon vor dem Auftreten manifester Erscheinungen von Gicht die Aufmerksamkeit auf das Bestehen einer Harnsäurediathese lenken. (Wiener klin. Wochenschr. **16**. 272; Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 316—17. 12/8.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Moritz, *Beobachtungen und Versuche, betreffend die Reblaus, Phylloxera vastatrix Pl., und deren Bekämpfung.* Der Aufsatz zerfällt in folgende Abschnitte, die wegen der in ihnen enthaltenen Einzelheiten nicht in die Form eines Referates gebracht werden können. Zunächst beschäftigt sich der Vf. mit der Beantwortung der Fragen: 1. Ist die Reblaus im stande, von der Bodenoberfläche her in den Boden einzudringen und sich an daselbst befindlichen Rebwurzeln anzusiedeln? — 2. Kann sie an älteren Wurzeln zu dauerndem Verbleib sich festsetzen, auch wenn solche Wurzeln weder Tuberositäten, noch andere krankhafte Erscheinungen aufweisen? Beide Fragen werden bejaht.

Die folgenden Verss. betreffen verschiedene die Lebensweise der Reblaus ergründende Verss., dieselben wurden nicht nur in Zuchtgefäſsen angestellt, sondern auch in den Reblausheerden an der Ahr. Von den zur Vernichtung der Reblaus vorgeschlagenen Mitteln wurden das Petroleum und das Kaliumsulfocarbonat, bezw. CS_2, geprüft. Das Sulfocarbonat vermag, in genügend groſser Menge und bei ausreichender Feuchtigkeit des Bodens angewendet, alle Rebläuse und deren Eier zu vernichten; es wirkt in feuchtem Boden besser, als in trockenem, erreicht jedoch nicht die Wirkung des CS_2. Als Überbrausungsmittel steht es dem Petroleum nicht nur nicht gleich, sondern ist überhaupt zu dem genannten Zwecke unbrauchbar. Die Eier der Reblaus sind gegen die Einw. des Petroleums viel unempfindlicher, als die Tiere selbst. Ein maſsgebender Einfluſs eines höheren Gehaltes der Weinbergsböden an Eisen, Phosphorsäure und Magnesia auf die Widerstandsfähigkeit der Reben gegen die Angriffe der Reblaus lieſs sich aus den dahin zielenden Ermittelungsversuchen nicht erkennen. (Arbb. Kais. Ges.-A. **8**. 507—77.) PROSKAUER.

Max Rubner, *Das Strahlungsvermögen der Kleidungsstoffe nach absolutem Maſse.* In einer früheren Abhandlung hat Vf. über das Wärmestrahlungsvermögen der Kleiderstoffe in relativen Werten berichtet u. dargethan, daſs wesentliche Verschiedenheiten des Strahlungsvermögens bei der menschlichen Kleidung vorkommen (**92**. II. 726). Für eine Temperatur von 15° sind die absoluten Werte der Strahlung für 1 qm Fläche und 1 Stunde Zeit folgende:

Seidenstoff	3,46 Cal.	Gewaschene Baumwolle . . .	4,25 Cal.
Apprettierte Baumwolle . . .	3,65 „	Wollflanell	4,51 „
Waschleder	3,97 „	Trikotseide	4,53 „
Sommerkammgarn	4,11 „	Trikotbaumwolle	4,53 „
Ruſs	4,16 „	Trikotwolle	4,58 „

(Arch. Hyg. **17**. (Jubelband) 1—16. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Petri, *Gutachten, betreffend das Leitungswasser der Stadt Bernburg.* Das Gutachten beschäftigt sich mit der Feststellung des Einflusses, welchen das stark chlor-

haltige Saalewasser auf das aus Grundwasser bestehende Bernburger Leitungswasser ausübt. Ein solcher Einfluſs konnte in der That festgestellt werden. (Arbb. Kais. Ges.-A. **8**. 578—607.) PROSKAUER.

H. Chr. Nuſsbaum, *Ein Beitrag zu den Trockenverhältnissen der Neubauten.* Je lufthaltiger und luftdurchlässiger die Stoffe sind, aus welchen alle Umgrenzungsflächen eines Raumes hergestellt werden, je dünner ferner die hierzu dienenden Schichten dieser Stoffe gewählt sind, desto schneller wird das Austrocknen derselben erfolgen. Will man diese Umgrenzungsflächen dauernd trocken erhalten, so muſs man sie vor Niederschlagswasser und Bodenfeuchtigkeit schützen. Je dicker u. lufthaltiger die zur Herstellung der Wände benutzten Materialien sind, desto besser erfüllen jene die Ansprüche der Wärmeleitung und Wärmeaufspeicherung. Sehr geeignet sind hierzu die sogen. Rheinischen Schwemmziegel. Vf. bespricht ferner die bautechnischen Anforderungen, die man an die Baumaterialien zu stellen hat; vorzüglich werden die Vorteile — auch die hygienischen — einer Mischung von Kalk mit Cement hervorgehoben. Man kann den Kalk-Cementmischungen höhere Sandzusätze geben, als dem reinen Kalkbrei, und erlangt dennoch eine gröſsere Festigkeit, als bei letzterem in dichterer Mischung. Infolgedessen wird eine bedeutend höhere Luftdurchlässigkeit des Mörtels erreicht, durch welche das Austrocknen des Mauerwerkes, wie des Wandputzes ganz wesentlich gefördert wird. Je nach dem Porenvolum der verwendeten Sandsorten, namentlich aber je nach der Menge des in diesen vorhandenen Feinsandes war zunächst die Durchlässigkeit sonst gleicher Mörtel für Luft eine sehr wechselnde. Je weniger Feinsand vorhanden war, desto rascher trat die Sättigung unter W. ein. Bei Verwendung gleicher Sandsorten war dagegen deutlich zu erkennen, daſs die Schnelligkeit der Wasseraufnahme ausschlieſslich von dem Mengenverhältnisse des verwendeten Bindemittels zur Gröſse des vorhandenen Porenvolums abhing.

Für *Zwischendecken* hat man folgende Forderungen zu stellen: Erstens soll keine Feuchtigkeit von auſsen, bezw. aus dem Mauerwerk der Auſsenwände in sie eindringen können. Zweitens soll alles zu ihnen verwendete Holzwerk trocken sein oder ausreichend Zeit zum Austrocknen erhalten, falls dasselbe vor der Eindeckung des Daches durch Ndd. oder durch sonst mit der Herstellungsweise in sie hineingeführtes W. durchfeuchtet ist. Drittens sollen die zum Tragen des Füllmaterials oder zur Aufnahme sonstiger Belastungen dienenden Teile entweder aus trockenen Stoffen hergestellt werden oder, falls zu ihrer Herstellung W. verwendet werden muſs, Zeit zum Austrocknen erhalten, ehe das Füllmaterial eingebracht wird. Endlich soll letzteres selbst völlig trocken sein und nicht so lange offen liegen, daſs es durch die Bauarbeiter benetzt oder sonst verunreinigt werden kann. (Arch. Hyg. **17**. (Jubelband) 17—48. Hannover. Techn. Hochsch.) PROSKAUER.

A. J. Danilewsky, *Über ein Verfahren, Teer zu Desinfektionszwecken zu verwenden.* Das Verf. von NENCKI und RAPTSCHEWSKY, den Teer zu gedachtem Zwecke mit Na_2CO_3, NaOH, Schmierseife aufzuschlieſsen, ist auf dem Lande schwer durchzuführen, weshalb Vf. versucht hat, diese Aufschlieſsungsmittel durch $Ca(OH)_2$ zu ersetzen. Durch CaO werden nicht nur fast alle Phenole gel., sondern auch die teerartigen Stoffe vollständig vor der sich bald klärenden Phenolatlsg. getrennt. — Ausführung: 750 g CaO werden mit 1250—1500 g W. abgelöscht u. zu dem Kalkbrei unter Umrühren in kleinen Portionen 500 g Teer (Pix Pini) zugesetzt. Das Umrühren wird noch $^1/_4$ Stunde nach Zusatz des letzten Teeranteils fortgesetzt. Das hellgraubraune Produkt hielt sich $2^1/_2$ Wochen lang unverändert. Zur Darst. der Desinfektionflüssigkeit wird der Teerkalk mit W. gut angerührt und der Ruhe überlassen. Nach dem Absetzen findet sich am Boden eine dicke, aus CaO und Teer bestehende Masse, über welcher nach 1 Stunde die braunrote Phenolatlsg. absteht. Die Fl. wird *„Phenol-*

kalkwasser" genannt. Das Desinfiziens tötete Kommabacillen in 2 Minuten, Typhusbacillen in 1 Stunde ab. Kalk- oder Teerwasser allein waren wirkungslos oder doch erheblich schwächer in ihrer Wirkung. Phenolkalkwasser wirkt ebenso günstig wie RAPTSCHEWSKY's Pixol und NENCKI's Teerflüssigkeiten; es schmiert nicht und kann deshalb, besonders für den Haushalt zu Zeiten epidemischer Krankheiten, Sublimatlsgg. ersetzen. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 485—86.) HEFELMANN.

Ch. Chamberland und **E. Fernbach**, *Die Desinfektion der Wohnräume.* Das Eau de Javelle des Handels, Chlorkalklsg. 1 : 120 und das käufliche H_2O_2 erweisen sich gegenüber pathogenen Mikroben als stärkere Desinfektionsmittel als 1%ige $HgCl_2$-Lsg. Selbst auf feuchte Keime wirken jedoch diese Antiseptica oft erst nach Stunden ein, in wenigen Minuten dagegen, wenn man sie 40—50° h. anwendet. Bei der Desinfektion der Wohnräume von Kranken lasse man daher diese Antiseptica in möglichst h. Zustande einwirken. Die ausgetrockneten Keime widerstehen selbst h. Desinfektionsmitteln oft stundenlang; bespritzt man sie aber mit lauem W., so werden sie schon nach einer Stunde von den Desinfektionsmitteln angegriffen. Vor der eigentlichen Desinfektion sind daher die Wände der Krankenzimmer mit lauem W. zu befeuchten. Es ist fernerhin auffällig, dafs die mit 10—20 l W. verd. 0,8%ige Chlorkalklsg. weit wirksamer ist als die gewöhnlich gebrauchte Lsg. 1 : 120, gleichviel ob man sie k. oder h. gegenüber feuchten oder trockenen Keimen anwendet. Thymol, Lysol und Terpentinöl sind gegenüber den vorerwähnten Mitteln schlechte Antiseptica. — Eine Chlorkalklsg., welche wie eine 1%ige $HgCl_2$-Lsg. wirkt, aber wesentlich billiger und dabei ungefährlich ist, wird wie folgt bereitet: 100 g gewöhnlichen Chlorkalk verrührt man mit 1200 g W., läfst eine Stunde absitzen, filtriert und verd. mit 10 l W. (Ann. Inst. Pasteur **7**. 433; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 222.) HEFELMANN.

Bernard Dyer und **J. F. H. Gilbard**, *Ingwer, mit besonderer Berücksichtigung der Unterscheidung zwischen echten und „erschöpften" Sorten.* Ingwer wird für die Bereitung kohlensäurehaltiger Getränke mit A. extrahiert, u. die so behandelte Ware dient dann zur Vermischung, resp. Verfälschung von frischem Ingwer. Zum Nachweis der Verfälschung eignet sich weder die Bestimmung des flüchtigen, noch die des nicht flüchtigen Extraktes, wohl aber die Bestimmung des nach vorheriger Exktraktion mit Ä. erhaltenen alkohol. Extraktes. Derselbe schwankt in frischen Sorten zwischen 2,1 und 3,8%, mit einem Mittelwerte von 2,8%, während erschöpfte Sorten nur 0,8—1,4, im Mittel 1,2% enthalten. Die *Gesamtasche* nach Abzug des Sandes beträgt in frischem Ingwer 3,1—4,1%, im erschöpften 1,1—2,3, im Mittel 1,8%. Die Menge der in Wasser lösl. Asche ist 1,9—3%, im Mittel 2,7%, in frischem 0,2—0,5, im Mittel 0,35% in erschöpftem Ingwer. (Analyst **18**. 197—201. [7/6.*] BODLÄNDER.

E. Rigaux, *Kondensierte, konversierte u. sterilisierte Milch.* CHARLES GRAVIER hat ein neues Verf. eingeführt, die Milch zu konservieren, bei dem alles W. verdampft wird. NOURRY ist damit beschäftigt, frische Milch im luftleeren Raume haltbar zu machen. — Darst. der kondensierten Milch. Reine Milch von normalem Geschmack und Geruch wird bis auf 80° erhitzt, darauf nochmals auf ihren Geschmack geprüft, bis zum Sieden erhitzt und mit etwa 10% Rohrzucker versetzt. Alsdann dampft man das Gemisch in vacuo ein, bis 1 l 1300 g wiegt. Man verwendet stets abgerahmte Milch, weil man mit Vollmilch kein homogenes, entsprechendes Produkt erhält. Ungezuckerte, kondensierte Milch stellt man wie folgt dar: 1. Filtrieren, darauf Erhitzen der Milch auf 60—70°. — 2. Zweites Filtrieren und Eindampfen in vacuo bis auf zwei Drittel des ursprünglichen Volums. — 3. Sofortiges Umfüllen in die Flaschen. Die gezuckerte, kondensierte Milch hält sich jahrelang, die ungezuckerte nur 8—10 Tage. — Das NESTLE'sche Milchmehl besteht aus einem Gemisch von gezuckerter, kondensierter Milch und leicht verdaulichem (aufgeschlossenem) Mehl.

Die Laktoleguminose wird in analoger Weise hergestellt, ähnlich auch die medizinischen Milchpräparate, die Eisen, Jod, Phosphate etc. enthalten. Milchchampagner gewinnt man durch Vergärung gezuckerter Milch mit Bierhefe. — Vf. tritt warm für die Verwendung der wasserfreien Milchpulver ein, die vor der kondensierten Milch viel voraus haben. (Agriculture pratique; Rev. intern. falsific. **6**. 194—96.)

HEFELMANN.

Ed. von Raumer, *Über den Gehalt reiner Pfeffersorten und Pfefferschalen an Cellulose (Holzfaser) und Stärke, sowie an wasserlöslichen Aschenbestandteilen (Alkalien) und Phosphorsäure.* Dank der geregelten Aufsicht über den Verkehr mit Nahrungs- und Genufsmitteln in Bayern gehört die grobe Verfälschung von Pfeffer mit Kleie, Palmkernmehl und dergl. zu Seltenheiten, dagegen pflegt man vielfach die Güte des Pfeffers durch Beimischung von Pfefferschalen zu vermindern. — Die Versuche Vfs. ergaben kaum Resultate von diagnostischem Werte, wie Vf. am Schlusse der Arbeit eingesteht; Vf. hofft aber, dafs vergleichende Verss. über die alkoh. Extrakte der einzelnen Schichten der Pfefferfrucht diagnostisch wichtige Merkmale ergeben werden. Die äufseren Fruchthautschichten des Pfeffers, die bei der Weifspfefferfabrikation nach vorgängiger Behandlung des Pfeffers mit Meer- oder Kalkwasser mechanisch entfernt und zur Verfälschung des schwarzen Pfeffers benutzt werden, sind in erster Linie die Ölträger, während der innere Fruchtkörper mehr stärkehaltig und weniger ölhaltig ist.

Zur *Stärkebestimmung* zog Vf. an Stelle des Verfs. von LENZ (Z. anal. Chem. 1884. 501) folgende Methode heran, die von anderen, FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Substanzen unabhängig ist. 5 g Pfeffer werden mit 200 ccm W. ½ Stde. am Rückflufskühler durch Kochen völlig verkleistert. Nach dem Abkühlen der M. auf 65° wird eine entsprechende Menge reiner, zuckerfreier Diastase nach LINTNER 4—5 Stunden bei 65° einwirken gelassen. Die M. wird mit 25 ccm Bleiessig versetzt, auf 250 ccm verd., filtriert und in 200 ccm Filtrat Pb durch konz. $KHCO_3$-Lsg. ausgefällt. Die Fl. wird auf 250 ccm verd., 200 ccm abfiltriert, das Filtrat mit Essigsäure neutralisiert und nach Zusatz von 20 ccm 25%ig. HCl 2½ Stunden am Rückflufskühler invertiert etc. — Die Cellulosebestimmung geschah nach HOLDEFLEISS; die Wasserbestimmung durch Austrocknen im H_2SO_4-Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur. Die H_2SO_4 färbt sich stets braun durch flüchtige Anteile des Pfeffers.

Die nach dem oben Erwähnten nur statistischen Wert besitzenden Resultate der Unterss. Vfs. sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Garantiert reine Sorten von schwarzem Pfeffer.

	Penang.	Penang.	Singapore-gebiet.	Fellichery.	Lampong.	Penang. Londoner Ware.
W., über H_2SO_4 getrocknet . . .	10,016	10,000	13,306	12,870	14,17	9,970
Gesamtasche	4,107	4,200	3,510	4,400	5,035	5,732
Asche in H_2O unl.	2,923	2,380	1,753	1,615	3,113	2,995
Asche in HCl unl.	1,075	0,922	0,290	0,108	0,740	1,062
Gesamt-P_2O_5	0,3936	0,4178	0,3584	0,4396	0,3776	0,4211
P_2O_5, Aschenprozente	9,58	9,94	10,21	9,99	7,49	7,34
Cellulose } in der urspr. { . . .	9,85	11,40	14,21	15,43	14,81	19,04
Stärke { Substanz } . . .	40,29	39,69	26,01	26,54	22,15	23,66
Cellulose } in der aschenfreien { .	11,47	13,13	17,08	18,65	18,32	22,58
Stärke { Trockensubstanz } .	46,90	46,25	31,27	32,08	27,41	28,06

	Schalen, gereinigt.		Schalen, wie sie die Schälmaschine liefert.			Weifser Pfefferstaub, beim Schälen erhalten.
W., über H_2SO_4 getrocknet .	10,10	6,21	10,56	9,42	11,44	7,77
Asche	6,51	7,06	7,05	8,12	9,37	3,82
Asche in H_2O unl.	3,25	3,62	2,41	3,71	5,21	2,51
Asche in HCl unl.	0,56	0,81	0,34	1,33	2,43	0,34
P_2O_5 in H_2O l.	0,0152	0,8390	0,0167	0,0205	0,0204	0,0140
P_2O_5 Gesamt-	0,2579	0,2611	0,3155	0,3328	0,3468	0,4876
P_2O_5, Aschenprozente	3,96	3,69	4,47	4,09	3,70	12,76
Cellulose in der ursprl. Substanz . . .	29,07	29,94	23,98	28,77	29,15	10,34
Stärke in der ursprl. Substanz . . .	13,82	11,70	12,64	8,50	6,24	38,62
Cellulose in der aschenfreien Trockensubstanz .	34,86	34,52	29,10	34,88	36,81	11,68
Stärke in der aschenfreien Trockensubstanz .	16,57	13,49	15,34	10,28	7,87	43,68

(Z. angew. Ch. 1893. 453—57. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) HEFELMANN.

Ketscher und **Gamaleia**, *Immunität gegen Cholera durch die Milch geimpfter Ziegen.* Ähnlich wie dies bereits von EHRLICH u. BRIEGER (**92**. II. 52; **93**. I. 620) für einige Infektionskrankheiten ausgeführt worden ist, haben die Vff. Ziegen durch teils subkutane, teils intraperitoneale, teils intravenöse Injektionen mit sehr virulenten Cholerakulturen immunisiert. 5 ccm der Milch dieser Ziegen genügten, um ein Meerschweinchen gegen die tödliche Dosis Cholerakultur zu immunisieren, während die nicht immunisierter Kontrolltiere 6—10 Stdn. nach der Impfung zu Grunde gingen. Die Milch nicht immunisierter Ziegen zeigte diese Eigenschaft nicht. Vff. schreiben solcher Milch auch eine heilende Wirkung zu. (Fortschr. Mediz.; Molk.-Ztg. 1893. Nr. 10; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 8.) PROSKAUER.

Eugen Sell, *Beiträge zur Brotfrage.* Die Mifsernte der vergangenen Jahre hat das Kaiserl. Gesundheitsamt bewogen, auch dieser Frage näher zu treten und sich besonders zu derjenigen der Verwendung von Mischbroten zu äufsern. Die bei Bearbeitung des Materials im Laboratorium der genannten Behörde gemachten Erfahrungen werden vom Vf. mitgeteilt. Man kann die Bestrebungen, welche darauf abzielen, dem Mangel an den für die breiteren Massen der Bevölkerung notwendigen Mengen von Getreidemehl ohne Schaden für die Ernährung wirksam zu begegnen, in drei Hauptgruppen teilen. Die erste Gruppe umfafst die Versuche, zum Teil den Weizen und Roggen in entsprechender Weise durch andere Getreidearten oder durch überhaupt der Ernährung dienliche Bestandteile zu ersetzen. Die zweite Gruppe sucht das vielfach unvollkommene Verf. der Überführung der Weizen- und Roggenkörner in Mehl so zu verbessern, dafs die bei den zur Zeit üblichen Mahlprozessen in gröfserer oder geringerer Menge in den Abfall übergehenden Nährstoffe dem Mehl erhalten bleiben. In der dritten Gruppe lassen sich die Vorschläge vereinigen, welche man machen kann, um den ganzen, z. Z. in nicht unbeträchtlichen Mengen anderen Zwecken dienenden Getreidevorrat des Landes unter besonderen Verhältnissen der Ernährung in der Form von Brot zugänglich zu machen.

Die Erörterung der beiden letzten Gruppen geschah Mangels eigener Erfahrungen des Gesundheitsamtes auf diesem Gebiete nur in Anlehnung an das in der Litteratur aufgeführte oder sonst in seinen Besitz gelangte Material. Bei der Frage der *Mischbrote* dagegen war dem Amt die Gelegenheit geboten, vorhandene Erfahrungen durch eigene praktische Backverss. auf ihren Wert zu prüfen, bezw. zu erweitern.

Vf. erörtert in ausführlicher Weise die Verwendung der Ersatzmittel für das Getreide und zeigt dabei, dafs fast in allen Ländern die Erzeugung von Brot mit Mischungen verschiedener Mehle üblich ist; besonders ist es der Mais, welcher als

Surrogat für die Getreidemehle eine Rolle zu spielen berufen ist. Vf. teilt diesbezügliche statistische Daten mit. Da aber der Mais in dem Verdacht steht, unter bestimmten Umständen die Pellagra zu erzeugen, so sucht Vf. den Zusammenhang zwischen Mais und der erwähnten Krankheit an der Hand von dem in der Litteratur vorhandenen Material klarzulegen; hierbei bespricht derselbe auch die Bekämpfung der Pellagra. — Des weiteren wird das Dura-Getreide (eine aus Bombay, Syrien u. Ägypten herstammende Hirseart, auch Dari genannt) als Ersatzmittel in Erwägung gezogen. Neben Sorghum tartaricum Pers. wurde auch Sorghum vulgare bei den Backverss. verwendet. Der Beschreibung derselben widmet Vf. ein eigenes Kapitel. Die bei den Verss. verwendeten Mehle hatten folgende chemische Zus.:

Tabelle I.

	W. %	In der Trockensubstanz: N-Subst. %	Fett	N-freie Extr.-Stoffe	Rohfaser	Asche
Roggenmehl I.	12,06	13,06	1,44	84,45	0,24	0,81
Roggenmehl II.	11,00	10,19	1,40	87,38	0,20	0,83
Roggenmehl III.	11,74	10,88	1,37	87,08	0,27	0,84
Mehl aus ausgewachsenem Roggen	11,00	11,06	1,74	84,85	0,86	1,49
Weizenmehl grob	13,21	13,63	1,40	84,21	0,27	0,49
Weifses Maismehl	11,92	9,38	1,55	87,57	0,30	1,30
Weifser Maisgries (dent corn)	12,13	9,75	1,55	87,01	0,40	1,29
Gelbes Maismehl aus nicht entkeimtem Mais	10,30	12,75	4,56	79,96	1,11	1,62
Gelber Maisgries	11,53	11,63	2,13	85,39	0,24	0,61
Hafermehl	8,62	14,56	6,40	75,10	1,68	2,32
Gerstenmehl	10,38	18,75	3,84	74,34	0,72	2,26
Sorghohirse (Körner)	10,59	9,56	4,18	81,43	1,86	2,97
Sorghohirse (Mehl)	10,30	8,35	4,23	82,96	0,95	3,61
Buchweizenmehl	12,50	7,13	1,28	89,96	0,86	0,77

Vf. beschreibt genau die Herstellung u. Beschaffenheit der aus den angeführten Materialien gewonnenen Brote. Die Resultate der Backversuche sind in der nachstehenden Tabelle II auf S. 610 ausführlich wiedergegeben.

Die Bemühungen, aus reinem Maismehl Brot zu backen, waren nicht erfolgreich; schon die äufsere Beschaffenheit stellte die Unbrauchbarkeit eines solchen Brotes zu Ernährungszwecken aufser Frage. Auch bei dem aus gleichen Teilen Roggen- und Maismehl bestehenden Brote Nr. 3 trat der Maisgeschmack noch recht bemerkbar in den Vordergrund, dasselbe gilt auch für die Brote Nr. 6 u. 9, bedeutend weniger für Nr. 7 und 10, nicht mehr für Nr. 5, 8 u. 11. Die Brote Nr. 12 u. 13 sind aber den Roggen-Maismischungen noch vorzuziehen. Die aus nicht aufgebrühtem Maisgries hergestellten Brote sind weniger zusammenhängend, als die aus aufgebrühtem bereiteten. Vf. hat den eigenen Verss. mit Mais solche hinzugefügt, welche auch von anderer Seite angestellt worden waren, z. B. von J. Biessert in Dresden-Plauen.

Alsdann kommt Vf. zur Frage über den Nährwert der Mischbrote aus Getreidemehl, über welchen er zwar Verss. nicht selbst hat anstellen können, über den jedoch immerhin in den meisten Fällen durch Heranziehung der von anderen kompetenten Stellen gemachten Erfahrungen ein richtiges Urteil abgegeben werden kann. Das Weizenmehl ist wegen seines bedeutenden Klebergehaltes das nahrhafteste und zugleich verdaulichste; in zweiter Linie steht das Roggenmehl, zu welchem sich das Hafer- u. das Gerstenmehl gesellen. Mais u. Dura, bez. Dari sind am stickstoffärmsten.

Hülsenfrüchte sind bereits im Altertum als teilweiser Ersatz für Getreidemehl im Brote verwendet worden. In Belgien backt man dem Brote das Mehl der Pferde-

Tabelle II.

Laufende Nummer.	Bezeichnung der Ersatzstoffe für das Roggenmehl.	Zusammensetzung des Mehles.			Wasser.	In der Trockensubstanz. %.					100 Teile des Mehlgemenges gaben:			Vol. des Brotes, 1 g nimmt den Raum ein von ccm.
		Roggenmehl.		Ersatzstoff.		N-Substanz.	Fett.	N-freie Extraktivstoffe.	Holzfaser.	Asche.	Teigmasse.	Brot.	Backverlust. %	
		Nr.	%	%										
1.	—	I	100	0	36,0	11,69	1,36	84,39	0,34	2,32	157,5	142,5	9,5	2,12
2.	Weizenmehl	I	50	50	37,80	14,38	1,24	81,61	0,30	2,47	157,5	142,8	9,3	2,353
3.	Weifses Maismehl	I	50	50	36,17	10,50	1,34	85,34	0,33	2,49	157,3	134,4	12,4	1,570
4.	Desgleichen	I	66⅔	33⅓	37,30	11,19	1,40	84,10	0,33	2,98	155,0	137,0	11,5	1,744
5.	Desgleichen	I	75	25	37,98	11,50	1,38	83,79	0,36	2,97	153,3	136,0	11,2	1,865
6.	Weifser Maisgries	I	50	50	33,45	10,81	1,24	84,99	0,32	2,64	150,0	135,0	10,0	1,531
7.	Desgleichen	I	66⅔	33⅓	35,22	11,44	1,27	84,24	0,33	2,72	150,0	134,9	10,0	1,733
8.	Desgleichen	I	75	25	34,79	11,81	1,27	83,91	0,34	2,67	150,0	133,8	10,8	1,800
9.	Desgleichen angequollen .	I	50	50	39,01	10,81	1,24	84,79	0,32	2,64	162,5	143,9	11,5	1,570
10.	Desgleichen	I	66⅔	33⅓	38,73	11,44	1,27	84,24	0,33	2,72	162,5	143,7	11,6	1,820
11.	Desgleichen	I	75	25	37,83	11,81	1,27	83,91	0,34	2,67	162,5	145,6	10,4	1,900
12.	a. Weifses Maismehl und b. Weizenmehl	I	50	a. 25 b. 25	36,72	11,38	1,21	84,43	0,29	2,68	165,0	144,5	12,4	2,100
13.	a. Weifses Maismehl und b. Weizenmehl	I	25	a. 50 b. 25	34,98	10,50	1,32	85,40	0,34	2,44	162,5	140,8	13,3	1,650
14.	Gelber Maisgries angequollen	I	66⅔	33⅓	34,48	11,81	2,13	82,89	0,31	2,86	163,5	142,5	12,8	1,776
15.	Mehl aus gelbem nicht entkeimtem Mais	II	60	40	34,40	10,56	2,54	83,69	0,62	2,59	144,0	130,0	10,0	1,500
16.	Desgleichen	II	75	25	34,60	10,19	2,00	84,85	0,49	2,47	148	134,0	1,800	
17.	Hafermehl	I	66⅔	33⅓	40,74	12,75	3,82	79,30	0,85	3,28	160	140,6	1,832	
18.	Desgleichen	I	75	25	39,14	12,56	3,39	80,38	0,73	2,94	160	142,6	1,940	
19.	Gerstenmehl	I	66⅔	33⅓	40,24	13,94	1,82	80,97	0,60	2,67	160	143,0	1,897	
20.	Desgleichen	I	75	25	40,10	13,56	1,71	81,66	0,50	2,57	160,5	145,0	2,000	
21.	Sorghohirsemehl	—	0	100	36,40	8,26	4,20	81,44	1,05	5,05	157	135,0	1,250	
22.	Desgleichen	II	50	50	34,76	9,06	2,82	83,71	0,64	3,77	150	133,0	1,706	
23.	Desgleichen	II	66⅔	33⅓	35,60	9,12	2,31	84,93	0,44	3,20	150	133,0	1,847	
24.	Desgleichen	II	75	25	35,60	9,25	2,01	85,36	0,39	2,99	150	133,0	1,883	
25.	Buchweizenmehl	II	66⅔	33⅓	36,40	8,38	1,36	87,00	0,72	2,54	150	133,0	1,748	
26.	Desgleichen	II	75	25	36,50	8,69	1,21	86,88	0,53	2,69	150	133,8	1,824	

bohne (Vicia faba) bei, das als *Castormehl* in den Handel gelangt; dasselbe geschieht vielfach in einigen Gegenden des südlichen Deutschlands. Das Mehl der Futterwicke (Vicia sativa) ist ebenfalls als Zusatz zu Getreidemehl empfohlen worden. Die unter Zusatz von Erbsenmehl (Brot Nr. I $^1/_3$ und $^2/_3$ Roggenmehl; Brot Nr. II $^3/_4$ Roggenmehl u. $^1/_4$ Erbsenmehl), sowie von Castormehl (Nr. III aus reinem, ausgewachsenem Roggen, Nr. IV, derselbe Roggen mit 5% u. Nr. V mit 20% Castormehl) hergestellten Brote hatten befriedigende Beschaffenheit. Die Analyse der verwendeten Mehle, sowie der daraus gewonnenen Brote lieferte folgende Resultate:

	Erbsenmehl	Brote		Castormehl	Brote			
		I	II		III	IV	V	
Wasser	11,34	34,59	38,58	14,75	36,0	35,80	34,40	Prozente der Trockensubstanz
Stickstoffsubstanz	28,25	17,13	15,94	34,69	10,56	11,81	15,44	
Fett	2,09	1,50	1,43	0,78	1,59	1,50	1,32	
N-freie Extraktstoffe	65,39	77,40	78,90	59,75	84,48	82,86	79,75	
Holzfaser	0,95	0,51	0,12	1,21	0,96	0,83	0,59	
Asche	3,32	3,46	3,31	3,57	2,41	3,00	2,90	
100 Teile des Mehlgemisches gaben:								
Teigmasse		162,5	163,0		145,0	146,0	145,0	
Brot		143,5	144,5		133,0	132,0	130,0	
Backverlust Proz.		11,7	11,4		8,3	9,6	10,4	
Volum: 1 g entspricht Kubikzentimetern		1,78	2,00		1,53	1,60	1,77	

Vf. kommt zu den unter Verwendung von Kartoffeln, Kartoffelstärke u. Magermilch gebackenen Broten. Ein nach der Vorschrift von LÜBBERT und SCHNEIDER aus Roggenmehl mit 20% Stärkemehl (Brot VI) und W., sowie ein solches aus der gleichen Mehlmischung mit Magermilch (Brot VII) gebackenes Brot hatte gute, dem reinen Roggenbrot ähnliche äufsere Eigenschaften. Die Zus. der Brote war folgende:

	Kartoffelstärke	Magermilch	Brote						
			VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Wasser	16,77	90,83	38,40	39,42	44,90	34,54	42,0	40,90	39,50
Stickstoffsubstanz	2,94	34,06	10,44	11,13	10,56	10,0	11,69	10,38	11,5
Fett	0,04	4,69	1,17	1,30	1,25	1,01	1,30	1,29	1,34
N-freie Extraktstoffe	96,68	53,07	85,15	84,11	83,97	85,17	83,14	84,33	83,43
Holzfaser	—	—	0,31	0,35	1,02	0,83	0,99	0,53	0,63
Asche	0,34	8,18	2,93	3,11	3,20	2,99	2,88	3,47	3,10
100 Teile des Mehlgemisches ergaben:									
Teigmasse			150	156	118	101	118	143	143
Brot			134,8	137,0	104	89,3	10,5	120	121
Backverlust Proz.			10,1	12,2	11,9	11,6	11,0	16,0	15,4
Volum: 1 g entspricht Kubikzentimetern			2,15	2,00	1,74	1,75	1,74	2,21	2,31

Prozente der Trockensubstanz

Nr. VIII ist ein aus $58^1/_2$% Roggenmehl u. $41^1/_2$% rohen Kartoffeln hergestelltes Brot. Nr. IX Mischung wie VIII, aber ohne Wasserzusatz zum Teig. Nr. X ist ein aus $58^1/_2$% Roggenmehl und $41^1/_2$% rohen Kartoffeln mit Magermilch, Nr. XI aus

75% Roggen und 25% gekochten Kartoffeln mit W., Nr. XII, wie Nr. XI nur mit Magermilch hergestelltes Brot.

Die Kartoffelbrote, namentlich die aus gekochten Kartoffeln bereiteten, erfreuten sich des ungeteilten Beifalles aller, die davon gekostet hatten.

Aleuronat wurde ebenfalls einer Unters. unterworfen; schliefslich geschah dies noch mit dem Erdnufsmehl, und zwar mit nachstehenden Resultaten:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5
Wasser	7,77	40,0	37,76	36,80	34,60
N-Substanz	54,19	31,44	24,13	20,44	12,00
Fett	7,48	4,42	3,38	2,83	1,37
N-freie Extraktstoffe	27,50	55,57	66,06	71,03	82,33
Holzfaser	2,62	2,36	1,62	1,26	0,87
Asche	8,21	6,21	4,81	4,44	3,43
					Prozente der Trockensubstanz
100 Teile Mehlmischung ergaben:					
Teigmasse		158,8	153,1	153,1	101
Brot		149,4	138,1	138,1	90,3
Backverlust Proz.		5,9	9,8	9,8	10,7
1 g nimmt den Raum ein von Kubikzentimetern		1,03	1,250	1,41	1,57

Nr. 1. Zus. des verbackenen Erdnufsmehles. Nr. 2. Brot aus 50 Teilen von Nr. 1 und 50 Teilen des Roggenmehles. Nr. 3. 1/8 Erdnufsmehl und 7/8 Roggen. Nr. 4. 1/4 Erdnufs und 3/4 Roggen. Nr. 5. 55 Teile Roggen, 41 1/2 rohe Kartoffeln und 3 1/2 Erdnufs.

Das Brot Nr. 2, weniger das Brot Nr. 3, konnte als gelungenes Präparat angesehen werden. (Arbb. Kais. Ges.-A. **8**. 608—77. Lab. Kais. Gesundh.-Amt. Berlin.)
PROSKAUER.

Adametz, *Bosnischer Trappistenkäse.* Vf. hat Zutritt zu der Käserei des den Trappisten gehörigen Klosters Mariastern bei Banjaluka in Bosnien, u. er hat dabei einen allerdings nur lückenhaften und unsicheren Aufschlufs über die Fabrikation des dortigen „Fromage de la Trappe" erhalten, worüber er eine kurze Mitteilung macht. (Milchzeitung 1892. 310; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 624—25. September.)
SACHSSE.

Das Kupfer *in den Nahrungsmitteln.* BROUARDEL hatte sich vor einiger Zeit gutachtlich dahin geäufsert, dafs ein Cu-Gehalt der Gemüsekonserven von höchstens 4 mg auf 100 g Konserve keinerlei Gefahr in sich schliefse. Seit Anfang dieses Jahres sind mehrere Intoxikationen durch $CuSO_4$-haltige Konserven beobachtet worden, welche in 300 g 20 mg $CuSO_4$ enthielten. Cu-Salze sind heftige Gifte und sollten daher zum Färben von Nahrungsmitteln nicht zugelassen werden. (In Deutschland geschieht das Grünfärben der Gemüsekonserven nur selten mittels $CuSO_4$; meist kocht man die Konserven in Cu-Gefäfsen, wodurch derselbe Effekt erzielt wird. Nach den neueren Unterss. von TSCHIRCH, LEHMANN, MAYRHOFER u. a. ist man davon zurückgekommen, das Auffärben der Konserven mit Cu generell zu beanstanden, zumal eine grofse Menge unserer Nährpflanzen von Natur Cu-haltig sind. D. Ref.) (Rev. intern. falsific. **6**. 199.)
HEFELMANN.

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* Im März wurden als verfälscht befunden: Milch, Butter, Essig, Gewürze, Melasse, Platanenzucker, Kaffee und Drogen; im April Milch, Schweineschmalz, Olivenöl, Essig, Platanenzucker, Sirup, Honig u. Drogen; im Mai Milch, Schmalz, Essig, Gewürze, Melasse, Platanen-

zucker, Platanensirup, Honig und Drogen (Fe-Citrat u. Chinin, Opiumelixir, Opiumtinktur, Rotwein, Wiskey). (Rev. intern. falsific. **5**. 183. Boston.) HEFELMANN.

Fälschungen *in Frankreich. Verfälschung von Milch u. Verkauf von gefälschter Milch.* Ein Händler hatte eine vorgängig entrahmte und darauf mit 33%, bezw. 44% W. gestreckte Milch ohne Kenntlichmachung der Wertverminderung in den Handel gebracht. Das Gericht verurteilte ihn zu 50 fr. Geldstrafe. Nach einer Ministerialverordnung werden derlei Fälle durch öffentlichen Anschlag und durch die Tagesblätter bekannt gemacht. (Rev. intern. falsific. **6**. 184.) HEFELMANN.

K. P. Mac Elroy und **W. D. Bigelow**, *Notiz über die Anwendung von Eosin zum Färben von Tomaten.* Eine zum Färben von eingelegten Tomaten empfohlene Fl. enthielt *Eosin*. Um die künstliche Färbung von Tomatenkonserven nachzuweisen, schüttelt man die von den festen Stücken abgegossene Brühe, nachdem man sie mit HCl versetzt hat, mit Ä., wäscht diesen mit W. u. entzieht dem Ä. das Eosin durch Schütteln mit verd. Natronlauge. Die alkal. Fl. zeigt lebhafte Fluoreszenz, wenn Eosin zugegen ist. Ist sie durch die natürlichen Farbstoffe so dunkel, daſs die Fluoreszenz nicht erkannt werden kann, so säuert man sie an, schüttelt mit frischem Ä., wäscht diesen und schüttelt ihn mit Natronlauge, bis eine eventuelle Fluoreszenz nicht verkannt werden könnte. Die natürlichen Farbstoffe der Tomaten gehen in die äther. oder alkal. Auszüge nicht vollständig über, das Eosin aber geht vollständig schon in die ersten Auszüge, und deswegen ist es möglich, das Eosin von den natürlichen Farbstoffen zu trennen und schon bei Ggw. minimaler Mengen nachzuweisen. Wenn statt Eosin (Tetrabromfluoresceïn) Jodeosin angewandt worden ist, fehlt die Fluoreszenz, und man muſs dann die letzte alkal. Fl. mit Natriumamalgam gelinde erwärmen und einen Tropfen sehr verd. Permanganatlsg. zufügen. Es tritt dann sowohl bei Ggw. von Bromeosin wie von Jodeosin grüne Fluoreszenz auf. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 191—95. U. S. Dep. of Agriculture 22/6.) BODLÄNDER.

Raffin, *Über die chemische Analyse des Pfeffers, Untersuchung der Verfälschung mit Paradieskörnern.* Die mikroskopische Unters. kann durch die chemische Analyse zweckmäſsig unterstützt werden, u. zwar durch die Aschebestimmung, die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes nach der Behandlung mit W., das durch 1% H_2SO_4 angesäuert ist, und durch die Bestimmung des alkoholischen Extraktes. Vf. prüfte in dieser Weise das Pulver von Paradieskörnern und giebt als Durchschnittsergebnis von sechs Bestimmungen mit Gegenüberstellung der Resultate für reines Pfefferpulver an:

	Paradieskörner	Schwarzer reiner Pfeffer
Asche	3,06	4,935%
Alkoh. Extrakt	19,02	7,805%
Rückstand nach Behandlung mit H_2SO_4-haltigem Wasser . .	0,692	0,323%

Auch wurde die Rk. von FABRI (**88**. 694) mit Eisenchlorid bei Paradieskörnern bestätigt. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. 1893. Nr. 5; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 21.) PROSKAUER.

W. L. Villaret, *Zusammensetzung des russischen Honigs.* Es wurden 48 Proben echten Honigs russischer Provenienz untersucht, und zwar mit folgenden Resultaten:

D. der Lsg. (1 + 2) 1,11—1,1205, Mittel 1,1156.

Optisches Verhalten der Lsg. (1 + 2) vor der Inversion 3° 35′ bis —12° 8′, Mittel —6° 55′
Optisches Verhalten der Lsg. (1 + 2) nach d. Inversion +1° 25′ bis —13° 8′, Mittel —8° 31′
Zahl der Pollenzellen im mikroskopischen Gesichtsfeld, 1—15, Mittel 2—4.

Dextrose	34,30 —54,75	Mittel 41,71 %
Lävulose	21,51 —36,81	„ 29,49 %
Invertzucker	60,31 —77,55	„ 71,72 %
Rohrzucker	0 —12,06	„ 2,06 %
Unlösl. Bestandteile (Harz, Wachs, Blütenstaub) . .	0,021— 0,582	„ 0,134%
Säurezahl, ber. als $C_2H_2O_4$.	0,049— 0,254	„ 0,133%
Wasser	19,05 —26,87	„ 23,34 %
N	0,4 — 1,95	„ 0,823%
Asche	0,032— 0,75	„ 0,183%
P_2O_5, Proz. der Asche . .	4,23 —20,08	„ 11,14 %
SO_3, Proz. der Asche . . .	6,16 —17,25	„ 11,96 %
Dextrin in beiden Coniferenhonigen	7,06 u. 7,56.	

Als Verfälschungsmittel des Honigs kommt in Rufsland nur Stärkezuckersirup in Betracht. Solche Honige (7 Proben) ergaben folgende Resultate:

Polarisation 72° 55′ bis +83° 16′, nach der Gärung +34° 5′ bis +51° 35′.

Wasser	22,31 —30,11 %	Dextrose	29,93—39,60%
Asche	0,189— 0,261%	Dextrin u. dergl. . . .	31,52—45,95%.

(Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 55 u. 71; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 26.)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

O. Hesse, *Über Tagetesblüten.* Die Blüten entstammen einer in Argentinien häufig angetroffenen Komposite und dienen als Stomachicum, Purgans, Diureticum u. Diaphoreticum, und finden auch Anwendung bei Gastritis u. Indigestionen. Vf. konnte darin bisher kein Alkaloïd nachweisen, isolierte daraus aber einen Körper in Schüppchen, F. 62°, krystallisierend, der sich als *Essigsäurecerylester* erwies: doch stellt derselbe nicht den wirksamen Bestandteil der Tagetesblüten dar. (LIEBIG's Ann. **276**. 87—88.)
MUHLERT.

Bourget, *Salacetol.* Dieses Präparat hat die Zus. $C_6H_4.(OH)(CO_2.CH_2.CO.CH_3)$ und enthält 75% Salicylsäure (Salol 60%). Der menschliche Organismus zersetzt eine Gabe von 2 g des Präparates innerhalb 24 Stunden; Salicylsäure erscheint bereits in den ersten Stunden nach der Einnahme im Harn. Das Salacetol ist unl. in kaltem W.; es passiert den Magen ohne Zers. und zerfällt erst im Darm in seine Komponenten. Das gebildete Aceton wird durch den Harn ebenfalls ausgeschieden. Vf. hat das Präparat therapeutisch in Ricinusöl gelöst angewendet.

2 g Salacetol in Pulverform von einem 20jährigen jungen Manne genommen, gaben 0,473 g Salicylsäure in 24 Stdn. an den Harn ab, während in Ricinusöl gel. 0,723 g Salicylsäure nach der nämlichen Zeit im Harn gefunden wurden. Letztere Leg. empfiehlt sich bei Magendarmkatarrhen, Cholera nostras, auch ist es von Nutzen gegen Rheumatismus. (Correp. Bl. Schweiz. Ärzte; Schw. Wchschr. Pharm. **31**. 297—98. 4/8. Lausanne.)
PROSKAUER.

Neue Arzneimittel. *Antinervin*, eine Kombination von Salicylsäure, Acetanilid u. einem Brompräparat in peptonisierter Form, soll nach L. SIOR (Dtsch. Med. Ztg. 1893. 627) bei richtiger Dosierung die Wirkungen der Komponenten, namentlich des Antifebrins, besitzen, ohne dessen unangenehme Nebenwirkungen hervorzurufen. RITSERT fand im Antinervin 1 Teil NH_4Br, 1 Teil Salicylsäure und 2 Teile Acetanilid. — *Desinfektin* ist nach BARTOSCHEWITSCH (Pharm. Z. f. Rufsland 1893 356) der bei der

Dest. des Rohnaphta erhaltene Rückstand („Masut") mit 0,2 Vol. konz. H_2SO_4 gemischt. Die vom Bodensatze abgeschiedene Fl. wird mit dem gleichen Vol. 10%iger Natronlauge geschüttelt. Zur Desinfektion mischt man die so erhaltene gelbbraune Emulsion mit 4 Teilen h. W. — *Gallobromol* ist die von LÉPINE als Ersatz für Bromkalium empfohlene Dibromgallussäure. 10—15 g des Präparates sollen gut vertragen werden. — *Izal* ist ein von der Firma NEWTON CHAMBERS & Co. in Thorncliff (bei Sheffield) in den Handel gebrachtes Desinfiziens, über dessen Natur noch nichts Sicheres bekannt ist. — *Zinkborat* wird von W. KOLL an Stelle von Zinkoxyd u. Borsäure verordnet. Man stellt das Präparat aus 5 Teilen $ZnSO_4$ in 50 Tln. W. und einer Lsg. von 4 Teilen Borax in 100 Teilen W. her. (Pharm. Centr.-H. **34**. 431. 27/7.) PROSKAUER.

P. G. Kandidow, *Zur Frage über die Ausscheidung einiger Arzneistoffe durch die Schleimhaut des Magens.* Die Mehrzahl der in den Organismus eingeführten Arzneistoffe tritt in die Blutzirkulation ein und wird durch die Vermittlung der Nieren u. des Darmes ausgeschieden. ADAMKIEWICZ nimmt sogar an, daſs die Ausscheidung der Arzneistoffe durch alle Drüsen des Körpers bedingt wird. Da diese Fragen noch offene sind, so hat Vf. durch Verss. an Menschen, denen Jodkalium, Bromkalium, Chininsulfat, salicylsaures Natron, Tannin, Sol. Fowleri, Antipyrin in das Rektum eingebracht wurden, dem Verbleib der Präparate nachgeforscht. Das Jodkalium wird von der Magenschleimhaut ausgeschieden; die Ausscheidung fängt durch den Harn an und hört etwas früher auf. Beim KBr beginnt dieselbe in beiden Organen fast gleichzeitig ($^1/_4$ Stunde nach Einführung) und hört auch zugleich nach 48 Stunden auf. Das Chininsulfat wird aus dem Blute durch die Magenschleimhaut entfernt, die Ausscheidung fällt mit dem Zeitpunkte der gröſsten Absonderung durch den Harn zusammen. Im Harn läſst sich das Chinin $^1/_4$ Stunde nach Eingabe auffinden. Natriumsalicylat wird ebenfalls durch die Magenschleimhaut entfernt; die Ausscheidung beginnt nach $^1/_2$ Stunde und hört nach 48 Stunden auf. Das Tannin ergab negative Resultate. Vf. ist der Ansicht, daſs dasselbe entweder überhaupt nicht aus dem Rektum diffundiert, oder daſs es solche tiefgreifende Veränderungen erleidet, daſs sein Nachweis mit den gewöhnlichen Reagenzien nicht mehr gelingt. Das Arsen gelangt durch die Magenschleimhaut und Nieren zur Ausscheidung, ebenso auch das Antipyrin. Auf Grund dessen, was über die Ausscheidung des Morphiums, Hg, Ammoniumcarbonats, des Schlangen- und Choleragiftes bereits bekannt ist. und aus seinen eigenen Verss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daſs die Schleimhaut des Magens Anteil an der Ausscheidung einiger Arzneistoffe und pathologischer Produkte, bezw. Giften, nimmt. (Diss. Petersburg 1893; Pharm. Post **26**. 350—51. 16/7.) PROSK.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* **Fritz Lüdy**, *Handelssorten der Benzoë und ihre Verwertung.* I. *Sumatrabenzoë*, deren Hauptmenge besteht aus Estern, welche sich zusammensetzen aus 5,2% Benzoresinol, 64,5% Resinotannol und 30,3% Zimmtsäure. Das Sumatrabenzoëharz besteht demnach aus 7,4% *Zimmtsäurebenzoresinolester* und 92,6% *Zimmtsäureresinotannolester*. Es würde bei dem hohen Gehalt an Zimmtsäure vielleicht rentieren, die Sumatrabenzoë auf Zimmtsäure zu verarbeiten, als Nebenprodukte wären Benzoësäure, Vanillin und Pikrinsäure zu gewinnen. — II. *Siambenzoë.* Das Oxydationsprodukt des Siamresinotannols verhält sich wie ein Phlobaphen. Das Verf. der Gewinnung von Benzoësäure mit Kalkmilch ist unrationell, da sehr viel Benzoësäure dabei verloren geht. Vf. schlägt vor, statt der Kalkmilch Natronlauge zu verwenden. Die brenzlichen Beimengungen, die die sublimierte Benzoësäure nach dem deutschen Arzneibuch enthalten soll, sind nach Vf. Produkte der trockenen Dest. des Siamresinotannols. — III. *Penangbenzoë* ist gegenwärtig aus dem Handel verschwunden, die vom Vf. untersuchten Präparate enthielten wechselnde Mengen von Benzoësäure und Zimmtsäure. — IV. *Palembangbenzoë* ent-

hält Benzoësäure, aber keine Zimmtsäure und wird wegen ihrer guten Qualitäten und ihres billigen Preises vom Verfasser zur Fabrikation von offizieller Benzoësäure empfohlen (vgl. **93.** I. 751 u. II. 333). (Arch. der Pharm. **231.** 500—13. 19/5. Pharmaz. Inst. Bern.) FROMM.

Franz Pfaff, *Über Oleo de Tamacoaré, ein brasilianisches Öl, vegetabilischen Ursprungs.* Dieses dickflüssige Öl wird im Norden Brasiliens gegen verschiedene Hautkrankheiten verwendet; nach Unterss. des Herrn Prof. WOLFF in Straſsburg verhält sich das Tamacoaré bei Ulcerationen wie Perubalsam oder Campher, ist als Deckmittel brauchbar, fördert die Granulation und hat keine spezifische Wirkung. Vf. hat sich ein unverfälschtes Präparat verschafft. Tamacoaré ist ein geruchloses Öl von gelblichbrauner Farbe, l. in A., Ä., CS_2, unl. in W., l. in kalter Kali- und Natronlauge, unl. in Alkalicarbonaten, mit gespanntem Dampf erhitzt zersetzt sich das Tamacoaré. Acetylchlorid und Brom wirken stark auf das Öl ein. Mit Quecksilberchlorid giebt das Tamacoaré eine krystallisierte Verb., ll. in Chlf., l. in Ä., fast unl. in A. Die Analyse dieser Verb. führte zur Formel $C_{22}H_{32}O_5HgCl$ und bewies, daſs das Tamacoaré ein einheitlicher Körper ist, dessen Zus. einer Formel $C_{22}H_{34}O_5$ entspricht. Aus der Quecksilberverb. läſst sich das ursprüngliche Produkt wieder gewinnen. Ein Präparat des Öles war nach zwei Jahren krystallisiert. Die Krystalle zeigen die gleiche Zus. wie das Öl. Durch Zers. des Tamacoaré mit Alkalien wurde auſser verschiedenen noch nicht identifizierten Produkten Normalcaprylsäure u. Normalbuttersäure gewonnen. (Arch. der Pharm. **231.** 522—41. 12/6. London u. Straſsburg i. E. Lab. f. experimentelle Pharmakologie.) FROMM.

A. Béhal u. E. Choay, *Über Diphenole und deren Äther im offizinellen Kreosot.* Auſser dem Guajakol, welches man durch fraktioniertes Dest. entfernen kann, enthält das Kreosot ein *Kreosol*, K. 221—222°, D_0. 1,112, dessen Carbonat bei 143° schm., u. ein *Homokreosol*, K. 227°, D^0_0. 1,0959, von nelkenähnlichem Geruch, dessen Carbonat aus A. gut krystallisiert und bei 108,5° schm. Das Dibenzoat des Brenzkatechins, F. 87°, färbt sich nicht durch Eisenchlorid, ebensowenig das Dibenzoat des Homobrenzkatechins, F. 63° (vgl. **93.** I. 588). (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9.** 611—12. [12/7.*].) FROMM.

F. A. Jassenski, *Materialien zur pharmakologischen u. therapeutischen Wirkung der Wismutphenolate.* Die gute Wirkung des Bi-Salicylats bei den Erkrankungen des Magendarmkanals veranlaſste Vf., Verss. mit Verbb. des Bi mit Phenol u. dessen Homologen anzustellen. Die Bi-Phenolate erhielt Vf. durch Fällen von Alkaliphenolaten mit $Bi_2(NO_3)_6$. Es entstanden stets basische Phenolate, aus C_6H_5OH das *Phenolat* $(C_6H_5O)_2BiOH + Bi_2O_3$ mit 72,5% Bi, aus $C_6H_2Br_3OH$ ein *Tribromphenolat*, $(C_6H_2Br_3O)_2BiOH + Bi_2O_3$ mit 44,8% Bi u. 51% Tribromphenol, ein *Metakresolat*, $[C_6H_4(CH_3)O]_3Bi + 3Bi_2O_3$ mit 76% Bi und 17,5% m-Kresol, ein *β-Naphtolat*, $(C_{10}H_7O)_3Bi + 3Bi_2O_3$ mit 71,6% Bi und 23% β-Naphtol. Pharmakologisch wurden diese Verbb. mit Ausnahme des Tribromphenolates untersucht. Alle drei zers. sich im Magen unter Einw. der HCl des Magensaftes in ihre Komponenten; die unzers. den Magen passierenden Teile werden im Dünndarm weiter gespalten. Die abgespaltenen Phenole werden im Magendarmkanal völlig resorbiert und mit H_2SO_4 oder Glycuronsäure gepaart durch den Harn ausgeschieden, nur β-Naphtol wird teils durch den Harn, teils durch den Kot ausgeschieden. Im Menschenharn war bei diesen Verss. nie Bi nachzuweisen, wohl aber im Hundeharn. Dosen von 2 g pro Tag beim Menschen u. von 10 g beim Hunde wurden ohne jegliche Störung vertragen. Bei akutem Magenkatarrh wirkten alle 3 Präparate, zumal aber das β-Naphtolat recht günstig, auch bei Lebercirrhosis u. Magenkrebs mit sichtlichem Erfolg. (Pharm. Z. f. Rufsland **32.** 437—38. Warschau. Kais. Inst. f. Experim.-Medizin. Lab. v. NENCKI.) HEFELM.

Agrikulturchemie.

N. von Dehn, *Der Wert verschiedener phosphorsäurehaltiger Düngemittel.* Bei den Verss. sollte die Wirkung dreier Phosphoritmehle von verschiedenem Phosphorsäuregehalt mit Superphosphat u. Thomasschlacke verglichen werden. Die benutzten Phosphorite gehören der Kreideformation an und enthalten die Phosphorsäure in amorpher Gestalt, im Gegensatz zu den Phosphoriten der Juraformation, in welchen die Phosphorsäure in krystallinischer Form vorhanden ist. Als Versuchspflanze diente Hafer, der in mit Sand gefüllten Töpfen stand. Aus den Verss. ergiebt sich, dafs die angewandten Phosphorite, sowie die Thomasschlacke unter den gegebenen Verhältnissen nicht mit Superphosphat konkurrieren können, und dafs die Wirkung der Phosphorite direkt proportional dem Phosphorsäuregehalt ist. Eine verstärkte Düngung mit Phosphoriten erhöht die Produktion jedoch bei den mindergradigen nicht in dem Mafse, dafs sie den hochgradigen vorzuziehen wären. Die Assimilierbarkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke übersteigt allerdings die des 25%igen Phosphorits, jedoch war die produzierte vegetabilische Substanz ziemlich gleich, was sich vielleicht auf lokale Verhältnisse zurückführen läfst. (Baltische Wochenschr. 1893; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Cl. **22**. 590—94. Sept.) Sachsse.

J. E. Enklaar, *Reduxierende Prozesse im Boden.* Vf. untersuchte bei Anlage der Wasserleitung in Deventer an verschiedenen Stellen das Grundwasser und erhielt dabei Proben, welche ziemlich stark reduzierendes Vermögen hatten. Eine Ursache davon kann die Ggw. von torfartigen Substanzen sein; dieselbe ist vermögs des Gehaltes an Humus im stande, die Thätigkeit der salpetersäurebildenden Bacillen aufzuheben. Nitrate werden in der Kälte durch metallisches Eisen allmählich zu Ammoniak reduziert, indem sich in dem Wasser Ferrihydroxyd absetzt. Auch Torf scheint, wenn auch in beschränktem Mafse im stande zu sein, direkt Nitrate zu NH_3 zu reduzieren. (Maandbl. natuurw. **18**. 61—67. Deventer.) Muhlert.

P. P. Dehérain, *Der ungleichmäfsige Widerstand der Kulturpflanzen gegen die Trockenheit.* Die Trockenheit des letzten Frühjahres hatte auf verschiedene Pflanzen sehr verschiedene Wirkungen. Während die Weizenernte noch gut ausfiel, war der Ertrag der Wiesen fast Null, und ein ähnlicher Unterschied trat auch in den Vegetationskästen der Versuchsstation von Grignon hervor, von denen jeder Kasten 1 m Tiefe und 4 cbm Inhalt hat. Der Heuertrag war Null, die Weizenernte wenigstens noch mittelmäfsig, wenn auch geringer als im freien Felde. Vf. glaubte zunächst, dafs die Überlegenheit des Weizens im freien Felde über den Weizen in den Versuchskästen auf dem kapillaren Aufsteigen der Wasserreserve aus dem Untergrunde beruhen könnte, das in den Kästen wegen des undurchlässigen Bodens derselben unmöglich war, und bestimmte daher die Feuchtigkeit nach einem ersten Regen sowohl in der Erde eines Kastens als in der Erde des freien Feldes in verschiedenen Tiefen. Die Resultate pro 100 g Erde waren folgende:

	Oberfläche	0,25—0,50 m	0,50—0,75 m	0,75—1,0 m
Kasten	9,4	7,7	7,9	7,5
Freies Feld	12,5	10,3	9,3	8,5.

Die Erde des freien Feldes war etwas feuchter als die Erde des Kastens, die Unterschiede sind aber gering, aufserdem sieht man, dafs die Oberfläche mehr W. hat als die tieferen Schichten, woraus folgt, dafs das W. des Untergrundes der Parzelle nicht bis zur Oberfläche gestiegen ist. Dagegen gab die Unters. des Wurzelsystems die gewünschte Aufklärung. Aus den Kästen liefsen sich weit verzweigte Wurzeln von 1,75 m Länge herauspräparieren, die sich auf dem undurchdringbaren

Boden ausgebreitet hatten, und in dem freien Felde liefsen sich die Wurz
Weizens bis auf 1,20 m Tiefe verfolgen u. haben gewifs eine Länge von 2 m
Der Weizen kann sich also gegen die Trockenheit durch Aussendung seiner W
bis zu sehr beträchtlichen Tiefen schützen. Dem Wiesengrase geht diese Fä
ab, und daraus erklärt sich der Unterschied in der Widerstandsfähigkeit die
wächse gegen lange Trockenheit. (C. r. **117**. 269—72. [31/7.*].) Sac

Ad. Mayer, *Verschiedene Schmetterlingsblütler als Stickstoffsammler.* Auf
in schlechtem Düngungszustande befindlichen, sehr kiesigen Diluvialsandboden
auf je 10 qm grofsen, ungedüngten Flächen 31 Schmetterlingsblütler angeb
N-Gehalt des Bodens war nur gering (0,016%), der an Phosphorsäure beträ
Die nachfolgende Tabelle giebt die Resultate auf das Hektar umgerechnet, u
I die Ernte, lufttrocken in Kilogrammen, II die Stickstoffprozente der Trocken
III den in der Trockensubstanz pro Hektar geernteten Stickstoff:

	I	II	III		I	II
Weifse Lupine . .	6650	2,7	179,6	Trif. hybrid. . .	6970	2,2
Weifse Lupine . .	13600	3,1	421,6	Trif. hybrid. . .	4610	2,7
Gelbe Lupine. . .	3120	3,5	109,2	Trif. procumb. .	3430	2,7
Gelbe Lupine. . .	12040	3,1	373,2	Trif. incarn. . .	4770	1,8
Blaue Lupine. . .	6240	2,8	174,7	Melil. alba . . .	6350	2,1
Blaue Lupine. . .	12540	2,5	313,5	Phas. nanus . .	5320	2,5
Linse	8960	2,8	250,9	Medic. lupul. . .	4650	2,6
Lathyr. prat. . . .	8620	2,8	241,4	Medic. sativa . .	3050	2,8
Lathyr. aphaca . .	7150	3,1	221,7	Medic. media . .	3710	2,0
Lathyr. sativ.. . .	5650	3,0	169,5	Lot. cornic.. . .	4610	2,4
Pis. arv.	6170	3,4	209,8	Esparsette . . .	5220	1,9
Vic. villosa . . .	6020	3,4	204,7	Geisklee	3690	2,3
Vic. sativa. . . .	5550	3,1	172,0	Geisklee	5460	1,8
Vic. ervilia . . .	5290	2,5	132,3	Serradella . . .	3090	3,1
Trif. prat.	5770	2,9	167,3	Rob. pseud. . .	2690	2,9

An Serradella, Geisklee und Robinia wurden keine Wurzelknöllchen b
bei Trifolium incarnatum u. Phaseolus erschienen sie erst spät. (Nederl. L
Weekblad 1892. 1; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 525—27. August.) Sac

P. Castel, *Chlorose der Reben.* Auf Grund seiner in Ande angestellten
achtungen über die Gelbsucht der Reben kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs
Krankheit auf einem zu grofsen Kalkgehalt des Bodens beruhe. In den fruchtb
Böden sterben veredelte Reben an Gelbsucht im 4. und 5. Jahre nach der Ver
ab, wenn der Boden mehr als 18% Kalk in der Feinerde enthält. In gutem
kann man Weinstöcke noch gut erhalten, wenn der Kalkgehalt des Bodens
als 10% in der Feinerde beträgt. In schweren Böden mit nicht durchl
Untergrunde genügt schon ein Gehalt von 6%, oft schon von 4%, um das Ab
der veredelten Reben herbeizuführen. In Böden, welche mehr als 18% Kalk i
Feinerde enthalten, ist die Kultur des Jaquez und Riparia unmöglich. (We
112; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 40.) Proskau

G. Torricelli, *Unterirdische Bewässerung.* Die Arbeit behandelt die
irdische Bewässerung vom Standpunkte der Kulturtechnik aus. (Staz. sperim.
ital. **24**. 451—513. Mai.) Sac

Heinrich, *Mastungsversuche mit Hammellämmern bei Erdnufs- und Sesam
fütterung.* Viele Praktiker nehmen an, dafs die Sesamkuchen nicht nur gün
die Vermehrung des Körpergewichts im allgemeinen, sondern auch namentl

die Fleischproduktion günstig einwirken, ohne dabei in zu grofsem Mafse die Fettbildung zu begünstigen. Um festzustellen, wie weit diese Annahme begründet ist, stellte Vf. einen vergleichenden Vers. mit Erdnufs- und Sesamkuchenfütterung an, nach dessen Ausfall die günstige Meinung für die Sesamkuchen begründet zu sein scheint. (Ztschr. d. landw. Ver. für Rheinpreufsen 1892. 193—94.; Bied. Centr.-Bl. Agric.-Ch. **22**. 512—13. August.) Sachsse.

Hoppenstädt, *Fütterungsversuche mit getrockneten Rübenschnitzeln.* Nach den Verss. des Vfs. ist die Rentabilitätsfrage der Schnitzeltrocknung vom Standpunkte des Landwirtes aus nur im allergünstigsten Sinne zu beantworten, denn die Fütterung mit trockenem Materiale zeigt nur Vorteile, während alle Nachteile der Nafsschnitzelfütterung fortfallen. (Deutsch. landw. Presse 1892. Nr. 43; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 513—15. August.) Sachsse.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. M. Horn, *Lettowitzer Kaolin (Steinmark).* Vf. teilt eine Analyse dieses in der Porzellan- u. Glasindustrie viel verwandten Kaolins mit. Dasselbe stellt eine weifse, schwach blaustichige M. dar, nach dem Glühen schwach gelblich und an der Zunge haftend. Hygroskopisches W. enthält derselbe 1,81%. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO
44,29%	38,55%	0,65%	1,50%	0,4%

CaO	MgO	NaKO	SO_3	H_2O u. org. Stoffe
0,60%	0,21%	0,31%	0,90%	13,00%.

Der Eisengehalt kann durch Waschen mit verd. Salzsäure auf 0,6% herabgedrückt werden. (Chem.-Ztg. **17**. 1002.) Muhlert.

Wilhelm Müller, *Künstliche Bildung von Eisenglanz und Magnetit in den Eisenrückständen der Anilinfabriken.* Zur Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin wird dasselbe mit metallischem Eisen und Salzsäure oder auch Essigsäure behandelt. Nachdem dann das Anilin abdestilliert ist, werden die schlammartigen Eisenrückstände zur möglichsten Entwässerung auf durchlässigen Boden gebracht und dann dem Hüttenwerke zugeführt, wo sie nochmals im Freien zu Haufen aufgeschüttet werden. Durch die atmosphärische Luft findet hier ein lebhafter Oxydationsprozefs statt, der sich bis zum Erglühen steigern kann, und dabei wird die zuvor schwarzbraune M. rot und fest, zum Teil zusammengefrittet und von metallischem Ansehen. Die zahlreichen Hohlräume sind mit zierlichen Krystallen erfüllt. Die Krystalle bestehen der Hauptsache nach aus Eisenglanz, sie können bis 1 cm Durchmesser erlangen und werden vom Magnet schwach angezogen. Folgende Formen werden an ihnen beobachtet:

$$oR\ (0001);\quad R\ (10\bar{1}1);\quad {}^4/_5P2\ (22\bar{4}3);\quad \infty P2\ (11\bar{2}0).$$

Jede dieser Formen kann vorherrschend werden, so dafs sich, abgesehen von den Mischtypen vier verschiedene Krystalltypen ergeben: 1. der tafelförmige, 2. der rhomboedrische, 3. der pyramidale und 4. der prismatische Typus. Die nach dem tafelförmigen Typus gebildeten Krystalle erreichen die bedeutendste Gröfse.

Die Analyse der Krystalle ergab neben Eisenoxyd nicht unbeträchtlichen Gehalt an FeO (23,48, 12,45, 11,78%). Auch in dem vesuvischen Eisenglanz giebt Rammelsberg einen Oxydulgehalt von 3,11% an und erklärt denselben entweder aus einer Beimengung von Magneteisen oder durch die Annahme einer Isomorphie von FeO u.

Fe_2O_3. In dem vorliegenden Falle erklärt sich der Oxydulgehalt aus dem gleichzeitigen Vorkommen von Magnetit, dessen deutlich ausgebildete oktaedrische Krystalle bis zu 2 mm Kantenlänge sich mit der Lupe erkennen und mit dem Magnet ausziehen liefsen. Bekanntlich bestehen Verwachsungen und sogar regelmäfsige zwischen Eisenglanz und Magnetit. Ob diese Verwachsung in dem vorliegenden Falle auch eine regelmäfsige war, läfst sich mit dem vorhandenen Materiale nicht entscheiden. Es läfst sich jedoch schliefsen, dafs der Oxydulgehalt der Eisenglanzkrystalle nur beruhen kann auf einer durch die Art ihrer Bildung erklärlichen, zufälligen Verwachsung von Magnetit mit Eisenglanz und nicht, wie RAMMELSBERG auch für möglich hält, auf einer Isomorphie von FeO u. Fe_2O_3. (Z. Dtsch. geol. Ges. **45**. 63—68. Jan., Febr., März.) SACHSSE.

Clemens Winkler, *Über künstliche Mineralien, entstanden beim chemischen Grofsbetriebe.* 1. *Schwefelkies.* Bei dem M. SCHAFFER'schen Verf. der S-Regeneration aus Sodarückständen wird der S als fein pulveriger Nd. erhalten, den man behufs Reinigung bei 2 Atm. Dampfdruck unter W. im geschlossenen Kessel einschmilzt. Vor Entleerung des Schmelzkessels mufs das Dampfventil geöffnet und der Dampf, mit H_2S gemengt, durch ein gufseisernes Rohr abgeleitet werden, das sich hierbei im Laufe der Zeit mit einer kryptokryst., leberkiesartigen Inkrustation von Schwefelkies bekleidet. D^{15}. 4,7336. Zus. normal für FeS_2. Wie viele natürliche Kiese verwittert dieses künstliche FeS_2 leicht unter Umwandlung in neutrales und basisches Fe^{III}-Sulfat und S, welche sich der Reihe nach durch W., verd. HCl und CS_2 extrahieren lassen.

2. *Gips.* Aus den Laugen bei der Auslaugung der oxydierend behandelten Sodarückstände, die hauptsächlich aus Ca-Polysulfid und Ca-Thiosulfat bestehen, schiefst Gips in wohlausgebildeten, monoklinen Krystallen an, die vielfach Zwillinge bilden, und deren Kantenlänge 1 cm und darüber beträgt. Infolge eines geringen FeS-Gehaltes sind sie grünlich gefärbt. Zus. normal für $CaSO_4 + 2H_2O$.

2. *Trona.* Calciniert man das bei der Darst. der Ammoniaksoda gewonnene $NaHCO_3$, so bleibt in der Soda noch etwas saures Salz zurück. Bei der Weiterverarbeitung der Soda auf Krystallsoda l. man dieselbe in W. und läfst die Lsg. abklären. Aus der Lsg. schiefst dann künstliche Trona in zum Teil prachtvoll wasserklaren, monoklinen Krystallen an, die für gewöhnlich nicht, wohl aber in warmer Luft verwittern. Das Produkt besitzt ganz die Zus. der natürlichen Trona. KLAPROTH's Analyse der natürlichen Trona führt zu der Formel $Na_4H_2(CO_3)_3 + 3H_2O$, während JOFFRE's Analyse der Trona von Fezzan und BOUSSINGAULT's Analyse des Urao übereinstimmend mit Vfs. Analyse der künstlichen Trona von Ebensee die Formel $Na_3H(CO_3)_2 + 2H_2O$ ergeben.

4. *Natrium-Magnesium-Chlorocarbonat.* Chlorocarbonate finden sich nur spärlich in der Natur vor; ihr wichtigster Vertreter ist das Bleihornerz (Phosgenit), $PbCO_3.PbCl_2$. Bei der Verarbeitung der stark $MgCl_2$-haltigen Salzsoole von Ebensee nach SOLVAY's Verf. tritt ein künstliches Na-Mg-Chlorocarbonat auf. Die vorher mit NH_3 und NH_4HCO_3 gesättigte Soole durchfliefst einen Röhrenkühlapparat, und hier setzt sich diese Verb. als lästige, bis zu 10 cm Stärke anwachsende Inkrustation an der Innenwand des gufseisernen Kühlrohres ab. Konzentrisch über einander gelagerte Krystalle, die oft durch FeS schwärzlich oder durch Fe_2O_3 rötlich gefärbt erscheinen. Die Krystalle enthalten als Verunreinigung geringe Mengen NH_4 u. Ca. B. REINITZER's Analyse ergab:

Na_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	NaCl	FeS	Summe
41,34	2,14	31,65	1,92	22,59	0,04	99,68,

woraus sich die Formel berechnet: $Na_2CO_3.MgCO_3.NaCl$.

Vf. möchte die Verb. als ein Na_2CO_3 auffassen, dessen Na zu ein Viertel durch den einwertigen Rest MgCl ersetzt ist, ebenso wie in der Trona die nämliche Ersetzung durch H stattgefunden hat. Beide Verbb. leiten sich hiernach von 2 Mol. Na_2CO_3 folgendermafsen ab:

$CO''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$	$CO''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$	$CO''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$
$CO''\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$	$CO''\begin{cases}ONa\\H\end{cases}$	$CO''\begin{cases}ONa\\O(MgCl)\end{cases}$
Na-Carbonat	Trona	Natriummagnesiumchlorocarbonat

Ähnliche Reste nimmt man in anderen Chlorocarbonaten u. in Chlorophosphaten an: Bleihornerz, $(PbCl)_2CO_3$; Apatit, $Ca_4(CaCl)(PO_4)_3$; Pyromorphit, $Pb_4(PbCl)(PO_4)_3$.

Na-Mg-Chlorocarbonat ist unl. in k. W., wird aber von sd. W. nach und nach wie folgt zers.:

$$Na_2(MgCl)(CO_3)_2 = Na_2CO_3 + MgCO_3 + NaCl.$$

Die gleiche Zers. vollzieht sich beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Rohre. Nach V. v. ZEPHAROVICH sind die krummflächigen Krystalle Oktaeder, der erste Fall, dafs ein Carbonat tesseral (regulär) krystallisiert. (Z. angew. Ch. 1893. 445—47. Freiberg (Sachsen) Chem. Lab. d. Bergakademie.) HEFELMANN.

M. Gläser und **W. Kalmann**, *Eine neue Jodquelle zu Roy in Österreichisch-Schlesien.* Der Analyse der neuen Quelle ist diejenige der seit vielen Jahren benutzten alten Quelle zur Seite gestellt. — In je 1 l sind enthalten Gramm:

	Neue Quelle. Analyse der Vff.	*Alte Quelle.* Analyse v. BARBIER.
NaCl	21,6420	21,9680
KCl	0,2809	0,2062
$CaCl_2$	1,8761	2,1384
$CaSO_4$	0,0053	—
$MgCl_2$	0,8785	0,7740
$MgBr_2$	0,1179	0,1016
MgJ_2	**0,0419**	**0,0319**
$MgCO_3$	0,1357	0,1832
$FeCO_3$	0,0459	0,0505
SiO_2	0,0122	0,0554
Organisches	0,1028	0,0432
Summe	25,1392	25,5524

(Z. angew. Ch. 1893. 447—48. Bielitz. Labor. d. Staatsgewerbeschule.) HEFELMANN.

P. Melikow, *Chemische Analyse des Wawiloff'schen Meteorits.* Es liegt eine frühere Untersuchung vor von PRENDEL (N. Jahrb. d. Miner. 1878. 868). — D^{15}. 3,5217. Die unter der 1 mm dicken schwarzen Schicht befindliche spröde Silikatmasse ist von met. Einsprengungen von dunkel-stahlblauer Farbe durchsetzt; aufserdem ist Chromeisenstein eingesprengt. Das Metall ist reich an Ni, nahezu der Zus. $NiFe_2$ entsprechend. Auch freier FeS (6,82%) ist vertreten. Der in HCl l. Teil der Silikate — 55,08% — bildet ein Monosilikat, und zwar *Olivin* von der Zus. $2(FeO)_2SiO_2 + 5(MgO)_2SiO_2$; der in HCl unlösl. Teil — 34,56% — ist im Grofsen ein Bisilikat, und zwar *Broncit*; doch deuten die Anwesenheit von Al_2O_3 (4,75%) und Alkalien (Na_2O: 3,01%, K_2O: 0,56%), sowie ein Überschufs an SiO_2 auf die Existenz von wenig *Trisilikat.* Der Arbeit liegen ausführliche Tabellen der Gesamt- und Silikatzusammensetzung bei, deren Citat zu weit führen würde. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 132—36. 11/2. [4/3.*] Odessa. Univ.-Lab.) WIHTOL.

Analytische Chemie.

Fr. Rüdorff, *Quantitative Analyse durch Elektrolyse.* Im vorigen Jahre (**92.** II. 331. 827) veröffentlichte Vf. Verss. über die elektrolytische Bestimmung von einigen Metallen, zu welchen sich Vf. durch die Unzuverlässigkeit der CLASSEN'schen Verff. veranlafst sah. Diese Arbeiten Vfs. wurden von CLASSEN (**93.** I. 501. 1090) einer abweisenden Kritik unterzogen, auf welche Vf. in sehr animoser Weise repliziert. Die Replik gipfelt in dem Satze, dafs die von CLASSEN vorgeschlagenen Trennungsverff. der Metalle meistens für eine exakte Trennung derselben unbrauchbar sind, u. die wenigen brauchbaren Verff. des CLASSEN'schen Lehrbuches nicht von CLASSEN herrühren. — Im zweiten Teile der Arbeit giebt Vf. die von ihm befolgten Verff. zur Trennung des Cu von anderen Metallen an.

1. *Cu und Co.* Zu der Lsg. von 0,4—0,5 g des Gemisches beider Metalle füge man 10 Tropfen konz. H_2SO_4 u. verdünne mit W. auf 120 ccm. Man elektrolysiere mit 3 oder 4 Meidingerelementen über Nacht. Mit der das Co enthaltenden Lsg. verfahre man wie mit der Ni-Lsg. bei der Trennung des Cu von Ni. — Oder man fälle in einem Teil der Lsg. Cu, in einem anderen Co, indem man Cu erst durch H_2S entfernt u. dann Co nach Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ oder Na_2SO_4 mit sechs Elementen fällt.

2. *Cu und Zn.* Zur Lsg. mit ca. 0,4 g Metall fügt man 10 Tropfen konz. H_2SO_4, verd. auf 120 ccm und elektrolysiert mit 3—4 Elementen. In der sorgfältig abgegossenen und etwas eingedampften Fl. bestimmt man Zn, wie Vf. früher angegeben hat (loc. cit.): Zur Trennung von Cu, Ni, Co und Zn zieht Vf. einen Zusatz von H_2SO_4 einem solchen von HNO_3 (nach SMITH) vor, da die Ggw. von HNO_3 oder Nitraten ungünstig auf die Fällung von Ni, Co und Zn einwirkt.

3. *Cu und Fe.* Man scheide Cu unter denselben Verhältnissen wie bei 1 und 2 ab, neutralisiere die vom Cu abgegossene Lsg. mit KOH-Lsg., dampfe die Lsg. bis zum $^1/_2$ Vol. ein, füge etwa 50 ccm k. gesättigter NH_4-Oxalatlsg. hinzu und elektrolysiere mit 6—8 Elementen. Die Schale mit dem ausgeschiedenen Fe spüle man innen und aufsen mit W., dann mit A. ab und trockne bei 100°.

4. *Cu und Mn.* Man bestimmt jedes der Metalle in einem besonderen Teil einer Lsg. von nicht mehr als 0,2 g Cu und 0,04 g Mn. — Zur Cu-Bestimmung fügt man zur Lsg. 5 Tropfen HNO_3 (D. 1,2), verd. auf 120 ccm und verbindet die Schale mit dem —Pol von 3 Meidingerelementen. Mn schlägt sich am +Pol nieder, aber meist nicht vollständig und recht locker; das Cu am —Pol ist nicht glänzend, aber festhaftend und dicht. — Zur Mn-Bestimmung füge man 3 Tropfen 1 : 10 verd. H_2SO_4 zur Lsg. und verdünnt auf 120 ccm. Man elektrolysiere mit 2 Meidingerelementen, indem man die Schale mit dem +Pol verbindet. Über Nacht ist das Mn vollständig und festhaftend ausgefallen, während das Cu partiell am —Pol abgeschieden ist. Die Schale spüle man mit W. wiederholt aus, lasse das anhaftende W. möglichst vollständig auslaufen u. trockne bei 60°. Die Verb. $MnO_2.H_2O$ ist metallglänzend und fest anhaftend. — Vor der Öffnung des Stromes füge man bei beiden Bestimmungen einige Kubikzentimeter Na-Acetatlsg. zur Fl.

5. *Cu und Pb.* Man bestimme beide Metalle in getrennten Teilen einer Lsg. von nicht über 0,25 g Cu und nicht über 0,012 g Pb. Zur Cu-Bestimmung füge man zu dieser Lsg. 30 g gesättigter KNO_3-Lsg. und 2 ccm HNO_3 und verdünne auf 120 ccm. Die Schale wird mit dem —Pol verbunden; als +Pol diene eine Spirale mit recht grofser Oberfläche oder ein Mansfelder Pt-Konus mit Spirale. 3—4 Meidingerelemente. Nach beendeter Elektrolyse füge man zur Lsg. einige Kubikzentimeter gesättigter Na-Acetatlsg. und öffne dann erst den Strom. Ebenso verfährt man

auch bei der Pb-Bestimmung. (Z. angew. Ch. 1893. 450—53 Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

Samuel C. Schmucker, *Die elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe.* Um unter den durch H_2S aus saurer Lsg. fällbaren Metallen Arsen, Antimon und Zinn von den übrigen auf elektrolytischem Wege zu trennen, wurden die durch NH_3 alkalisch gemachten, mit Weinsäure versetzten Lsgg., in welchen sich Zinn, Antimon u. Arsen in ihren höchsten Oxydationsstufen befanden, elektrolysiert. Es gelang auf diesem Wege die vollständige Abscheidung des Kupfers, Kadmiums, Wismuts und Quecksilbers, sowohl von jedem einzelnen der drei sauren Oxyde, als von Gemischen, in welchen Zinn, Antimon und Arsen zusammen enthalten waren. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 195—206. Univ. of Pensylvania. Lab. v. E. F. SMITH. 8/7.) BODLÄNDER.

G. Romijn, *Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes.* Die Methode des Vfs. besteht darin, in einer geschlossenen Pipette unter sorgfältigem Ausschluſs der Luft eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Wassers mit einem gewissen Volum einer Lsg. von Natriumhydrosulfit zu mischen, dann mit überschüssiger Jodlsg. das durch den im W. enthaltenen Sauerstoff gebildete Bisulfit und das unangegriffene Hydrosulfit zu oxydieren und den Überschuſs der Jodlösung mit unterschwefligsaurem Natrium zurückzutitrieren.

$$2Na_2S_2O_4 + O_2 + 2H_2O = 4NaHSO_3.$$
$$Na_2S_2O_4 + 6J + 4H_2O = 2NaHSO_4 + 6HJ.$$

Aus der Menge der verbrauchten Jodlsg. läſst sich kalkulieren, wie viel Hydrosulfit zu Bisulfit oxydiert war, und daraus, wie viel O im Wasser gelöst war. Wegen der Einzelheiten der Berechnung u. praktischen Ausführung muſs auf das Original verwiesen werden. (Forts. folgt.) (Die Methode erscheint ziemlich umständlich und in der Ausführung auch nicht ganz einwandfrei. D. Ref.) (Nederl. Tidjschr. Pharm. **5**. 225—40. Pharm. Univ.-Lab. Leiden.) MUHLERT.

E. M., *Zur Schwefelbestimmung.* Bei Benutzung des BLUM'schen Apparates für Schwefelbestimmung nach der Brommethode (**92**. II. 423) stellten sich nach längerem Gebrauch verschiedene Mängel ein, wie: leichte Zerbrechlichkeit an der Schliffstelle *o*; leichtes Abbrechen der Innenröhre *p* an der Vereinigungsstelle mit der oberen Kugel *I*, Loslösung von Teilchen des Kautschukstopfens am oberen Ende von *I* und damit ein Verstopfen der feinen Öffnung der Innenröhre *p*; geringe Stabilität. Seit einiger Zeit wird daher im Laboratorium der Rombacher Hüttenwerke mit gutem Erfolg der in Fig. 65 skizzierte modifizierte BLUM'sche Apparat angewandt. Die abziehenden Gase entweichen durch ein in die Röhre *p* eingeschmolzenes Röhrchen bei *a*; die Füllung geschieht nach Herausheben des bei *o* eingeschliffenen oberen Teiles; der Fuſs *b* ist von Holz und mit Blei ausgegossen. Im übrigen zeigt der Apparat dieselben Vorteile wie der ursprüngliche BLUM'sche. Er ist in solider Ausführung von C. GERHARDT (MARQUART's Lager chemischer Utensilien) in Bonn am Rhein zu beziehen. (Stahl und Eisen **13**. 686; Rombacher Hüttenwerke i. L.) ARENDT.

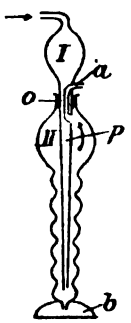


Fig. 65.

Leopold Schneider, *Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles.* (Forts. von **92**. II. 759; **93**. I. 365.) E. *Die Schwefelbestimmung.* Man l. hierbei bekanntlich den Stahl in HCl und fängt das entweichende H_2S in einer Absorptionsflüssigkeit

auf. Als solche bevorzugt Vf. $KMnO_4$-Lsg. S verbleibt nicht im Rückstande; bei $^1/_2$stünd. Sd. wurde auch H_2S vollständig ausgetrieben. Nach Verss. Vfs. ist es unnötig, beim Beginn der Operation die Luft im Apparate durch H zu verdrängen, ja es birgt diese Operation sogar die Gefahr in sich, dafs durch Einleiten von nicht völlig gereinigtem H etwas H_2S in den Apparat gelangt. (An Stelle des H benutzt man übrigens meistens CO_2. D. Ref.) — F. *Die Siliciumbestimmung.* Da sich beim Auflösen des Stahles in HCl kein SiH_4 bildet, so kann man unbedenklich den Rückstand der S-Bestimmung zur Si-Bestimmung verwenden. An einzelnen Verss. sucht nun Vf. darzulegen, dafs es verwerflich ist, den zur Si-Bestimmung bei 110° getrockneten oder schwach geglühten Rückstand der S-Bestimmung behufs Lsg. des Fe mit HCl aufzunehmen, da sd. HCl wasserhaltige Kieselsäure unter allen Umständen löst, für 100 ccm etwa 4 mg. Für die genaue Si-Bestimmung wird daher die von der S-Bestimmung verbleibende salzsaure Lsg. mit H_2SO_4 eingedampft und bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt. Den Rückstand kocht man mit W. bis zur vollständigen Lsg. des $Fe_2(SO_4)_3$, filtriert die Lsg. durch ein kleines Filter, verbrennt Filter und Nd. im Pt-Tiegel u. prüft den Rückstand mit HF auf Reinheit. (Österr. Z. Berg-Hütt. **41**. 365—68.) HEFELMANN.

S. J. Ferreira da Silva, *Neue Reaktion des Eserins.* Nach einer älteren Beobachtung des Vfs. giebt das Eserin beim Verdampfen mit rauchender Salpetersäure, D. 1,4, einen an den Rändern grünen Rückstand. Diese Rk. läfst sich sehr gut zur Entdeckung kleiner Eserinmengen verwerten. Die grüne Substanz l. sich in W. u. noch leichter in A. zu einer grünen, nicht fluoreszierenden Lsg. u. bleibt beim Verdampfen der Lsg. unverändert wieder zurück. Läfst man auf den grünen Verdampfungsrückstand *P* einen Tropfen Salpeters. fallen, so wird derselbe in den nicht direkt getroffenen Teilen blau, und man erhält eine rotviolette Lsg., die nach einiger Zeit grünlichgelb wird. Die Lsg. in verd. Salpetersäure fluoresziert, sie ist im reflektierten Lichte blutrot, im durchfallenden Lichte grünlichgelb. Ammoniak ändert die Farbe des Rückstandes nicht. Die wässerige Lösung der grünen Substanz zeigt zwei Absorptionsstreifen, scharf abgeschnitten im Rot zwischen λ 670 und λ 688, und breiter und an den Rändern verwaschener im Indigo und Violett zwischen λ 400 und λ 418. Auch im Orange ist ein schwacher Streifen sichtbar. Die alkoh. Lsg. und die Lsg. in Schwefelsäure zeigt dieselben Erscheinungen. Durch die beschriebene Rk. kann man noch 5 mg des Alkaloids entdecken. Vf. nennt die grüne Substanz *Chloreserin.* (C. r. **117**. 330—31. [14/8.*].) SACHSSE.

Biesenthal, *Über den Nachweis von Piperazin im Harn und Unterscheidung der mit Pikrinsäure erhaltenen Fällungen von Eiweifs.* RÖRIG (Therap. Monatsh. 1893 117) hatte in zwei Fällen nach Piperazingebrauch durch Pikrinsäurezusatz zum Harn Ndd. erhalten und diese für Eiweifs angesehen. Vf. behauptet nun, dafs es sich hier um Piperazin selbst gehandelt habe, da letzteres noch in einer Verd. von 1 : 20000 W. mit Pikrinsäure eine deutliche Fällung gebe und den Organismus unzersetzt passiere. Gewöhnlich zeigt sich das Piperazin 3—4 Stunden nach der Einnahme im Harn; der darin mit Pikrinsäure erzeugte Nd. zeigt die charakteristische Krystallform des Piperazinpikrates und ist mit Eiweifspikrat nicht zu verwechseln. Der Piperazinharn giebt keine dem Eiweifs zukommende Rkk. Die Identität des Nds. mit Piperazinpikrat wurde noch durch seine Zers. mittels HCl, Ausschütteln der Pikrins. mit Ä. u. Nachweis des in der Lsg. zurückgebliebenen Piperazins durch Jodkaliumjodwismutlsg. festgestellt. Auch war es möglich, im Harn selbst durch dieses Reagens die Base nachzuweisen. Um Eiweifs neben Piperazin im Harn aufzufinden, kann man Essigsäure anwenden. Ersteres koaguliert im sauren Harn beim Erhitzen, und die Coagula l. sich nicht mehr auf, während der Nd. von Piperazinpikrat beim

Erhitzen verschwindet und beim Erkalten wieder erscheint. (Therap. Monatsh. 1893. 356; Pharm. Centr.-H. **34**. 447. 3/8.) PROSKAUER.

Heinrich, *Vergleichende Prüfungen über die Zuverlässigkeit der Milchfettbestimmungen durch das Babcock'sche Verfahren.* Es handelt sich hier um den in Amerika viel benutzten App. von BABCOCK, welcher in seiner jetzigen Abänderung 1500, statt der früheren 800 Umdrehungen in der Minute macht. Vor anderen App. besitzt nach den vom Vf. ausgeführten Verss. das BABCOCK'sche Verf. folgende Vorzüge: 1. Der App. ist in seiner Handhabung bequemer u. einfacher, als das Laktokrit; die für dieses erforderliche Erwärmung der Milch mit Säure auf dem Wasserbade fällt weg. Beim Laktokrit ist die zweimalige Überführung der Milchprobe erforderlich (in das Koch- und das Meſsgefäſs), während bei dem Apparate von BABCOCK die Milchprobe direkt in das Meſskölbchen gebracht wird. — 2. Das nach dem BABCOCK'schen Verfahren ausgeschiedene Fett läſst sich längere Zeit aufbewahren, so daſs es späterhin in Streitfällen vorgezeigt werden kann. — 3. Die in die BABCOCK'sche Meſsflasche eingefüllten Milchproben lassen sich wochenlang aufbewahren u. können dann unters. werden, ohne daſs die Genauigkeit der späteren Fettbestimmung dadurch beeinfluſst wird. Man hat also nicht nötig, vereinzelte Bestimmungen vorzunehmen, sondern kann die Milchproben zu einer gröſseren Anzahl ansammeln. — 4. Der BABCOCK'sche Apparat arbeitet billiger und kostet weniger, als ähnliche Apparate. Die Resultate stimmen mit den durch die chemische Untersuchung erzielten Werten nahezu überein. Aus 27 Prüfungen ergaben sich, wie aus einer Tabelle ersichtlich wird, im Durchschnitt folgende Fettprozente:

Gewichtsanalytisch	3,66	nach BABCOCK 3,63%
Mit dem Laktokrit.	3,60	

Die Resultate sind gleich genaue für normale, fettreiche und fettarme, bezw. entsahnte Milch, sowie für Sahne. (Molk.-Ztg. 1893. Nr. 4; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 9—10. Rostock.) PROSKAUER.

Ed. Hanausek, *Über erschöpften oder gebrauchten Thee und seine Erkennung.* Vf. zog mit gutem Erfolg die Bestimmung der Refraktion der Theeaufgüsse im PULFRICH'schen Refraktometer bei +18° zum Nachweise einer Verfälschung von Thee mit erschöpftem Thee heran. Von 14 zweifellos echten Theesorten wurde zunächst ein dem konsumüblichen Getränke entsprechender Absud derart bereitet, daſs 2 g mit 100 ccm sd. W. 5 Minuten lang in bedecktem Gefäſse abgebrüht wurden. Nach dem Filtrieren wurde der Theerückstand in derselben Weise nochmals extrahiert und der jetzt verbleibende Rückstand 30 Minuten gekocht behufs Erlangung eines dritten Absuds. Die refraktometrischen Grenzwerte waren für erste Absude: 1,333 80 und 1,334 52, für zweite Absude (Theeaufgüsse minderer Qualität): 1,333 47 und 1,333 80, für dritte Absude (Aufgüsse aus erschöpftem Thee): 1,332 88 u. 1,333 29 — Aus seinen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die Refraktionen der Theeabsude nehmen mit dem Grade der Erschöpfung des Thees ab. — 2. Die Verminderung der Refraktionen ist von dem Gerbstoffgehalte nicht allein abhängig. — 3. Die Refraktionen sind der ziffernmäſsige Ausdruck der Gesamtwirkung der im Thee enthaltenen und im W. l. (im Absude gel.) oder darin suspendierten Stoffe. — 4. Die Refraktionen der Theeabsude lassen keinen Zusammenhang in bezug auf schwarzen oder grünen Thee erkennen. — 5. Die erhaltenen Versuchsergebnisse dürften zu der Annahme berechtigen, daſs Refraktionen bei 18° unter 1,333 80 bedenklichen Theesorten, unter 1,333 30 nur erschöpften Theesorten zukommen. — 6. Mit erschöpftem Thee erheblich gemischte Theesorten (1 : 1) haben immer geringere Refraktion, als die echte egale Theesorte gleicher Provenienz. — Das refraktometrische Verf. scheint

diagnostischen Wert zu besitzen. (Mitteil. aus d. Labor. f. Warenkunde d. Wiener Handelsakademie; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 220.) HEFELMANN.

Thos. B. Stillman, *Die chemische und physikalische Prüfung von Portlandcement.* Der Vf. beschreibt die bekannten Methoden der Prüfung auf Bindezeit, Treiben und Zerreifsfestigkeit und giebt ein Schema für die Analyse von Portlandcement. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 181—90.) BODLÄNDER.

Edwin J. Haley, *Neue Methoden der Düngeranalyse.* Der Vf. berichtet über die Ergebnisse der Arbeiten von STOCK (**92**. II. 182. 547; **93**. I. 794. 795), SKEETCHLY (**92**. II. 993), BÖTTCHER (**93**. I. 129. 130), WINTON (**92**. II. 991), NEUBAUER (**92**. II. 629), BREYER und SCHWEITZER (**93**. I. 442. 585) und HOLLEMANN (**93**. I. 319). (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 217—21.) BODLÄNDER.

C. Gilbert, *Über die Gehaltsgarantie im Chilisalpeter.* Von den Hamburger Handelschemikern wird Chilisalpeter nach der sogenannten Differenzmethode unters., bei welcher der Gehalt an Feuchtigkeit, Kochsalz, Natriumsulfat und mechanischen Verunreinigungen ermittelt u. die Differenz gegen 100 als Gehalt an Natronsalpeter angegeben wird. Gegen diese Untersuchungsart hat MÄRCKER den Einwand erhoben, dafs dabei der *Gehalt an Kaliumnitrat*, welches in letzter Zeit in gröfserer Menge im Chilisalpeter vorkomme, nicht berücksichtigt werde. Kaliumnitrat enthält aber weniger Stickstoff als Natriumnitrat, und für das Defizit an Stickstoff könne dem Landwirt der Kaligehalt kein Äquivalent bieten, da die Felder, die mit Chilisalpeter gedüngt werden, des Kalis meist nicht bedürfen. MÄRCKER verlangt, dafs der Stickstoffgehalt des Salpeters direkt bestimmt werde.

Hiergegen wendet der Vf. ein, dafs keineswegs in den letzten Jahren erst Kalisalpeter im Chilisalpeter vorkomme, sondern dafs dies schon lange der Fall sei. Eine Änderung in der Gewinnung u. Verarbeitung des Chilisalpeters habe nicht stattgefunden. Enthält der Chilisalpeter, was nur in extremen Fällen eintreten kann, statt 95% Natriumnitrat nur 85% davon und aufserdem 10% Kaliumnitrat, so beträgt der Stickstoffunterschied nur 0,262%, und der Preisunterschied etwa 5½ Pfg. auf 10 M. Die Beibehaltung der Differenzmethode verteidigt der Vf. durch Rücksichten auf die kaufmännische Usance. Die Differenzmethode gebe ferner die Möglichkeit, absichtliche oder fahrlässige Verunreinigungen der Ware nachzuweisen. Würde direkte Stickstoffbestimmung dem Salpetergeschäft zu Grunde gelegt, so würden die chilenischen Produzenten aus Vorsicht nur eine geringe Gehaltsgarantie leisten, und diese würde eine betrügerische Verfälschung ermöglichen, die durch die Analyse nicht nachgewiesen werden kann. Die Landwirtschaft müfste auf die bisher gelieferten Gehaltsüberschüsse verzichten. — In der Diskussion wurde vorgeschlagen, die nach der indirekten Methode ermittelte Differenz nicht als salpetersaures Natron, sondern als Nitrat, Salpeter oder salpetersaure Salze zu bezeichnen. (Z. angew. Ch. 1893. 495—502. 15/8. Hamburger Bezirksverein [29/3.*].) BODLÄNDER.

Technische Chemie.

Otto Mühlhäuser, *Die Technologie des Carborundums (krystallisiertes SiC).* Als Schleifmittel wird in Monongahela, Pa, von der Carborundum-Compagnie ein Produkt dargestellt, welches die Zus. SiC besitzt, in hexagonalen Blättchen krystallisiert, grünliche Farbe besitzt, und dessen Härte die des Korunds übertreffen, der des Diamantes nahe kommen soll. Es wird dargestellt, indem man eine Mischung von 100 Teilen Koks mit 100 Teilen Sand und etwas Salz, welches an der Rk. nicht beteiligt ist u. nur mechanisch wirkt, vermittels des elektrischen Stromes stark erhitzt.

Das gereinigte und pulverisierte Material wird geschlämmt und zu Schleifrädern etc. verarbeitet. (Z. angew. Ch. 1893. 485—86. 15/8.) BODLÄNDER.

A. M. Villon, *Anwendung des Sauerstoffs in der Glasfabrikation.* Ein Strom von Sauerstoff, welcher durch die Masse getrieben wird, beschleunigt die Vereinigung der Substanzen u. das Flüssigwerden des Glases. Durch die Beschleunigung werden die Schmelzöfen sehr geschont. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 632—33.) FROMM.

Neuerungen *auf dem Gebiete der Elektrometallurgie.* In der vorliegenden Abteilung des Berichtes werden die *elektrolytischen Verfahren der Zinkgewinnung* auf nassem Wege kritisch besprochen. Die Ursache für das Auftauchen so vieler Vorschläge zur elektrolytischen Zinkgewinnung liegt in den Übelständen, die der Erzeugung des Zinks auf dem üblichen Wege anhaften. Bei der elektrolytischen Zinkabscheidung stellt es sich als besonders wichtig heraus, darauf zu wirken, daſs das Zink sich nicht schwammig ausscheidet. Letzteres erfolgt nach KILIANI (1883) hauptsächlich bei niedrigen Spannungen infolge sekundärer Zers. des Elektrolyten unter Wasserstoffabscheidung. Ähnliches fand auch NAHNSEN (**91**. II. 901), u. derselbe schreibt auch den Verunreinigungen des Bades durch fremde Metalle einen schädlichen Einfluſs zu. Um die fremden Metalle abzuscheiden, soll der Elektrolyt mit Zinkstaub behandelt werden. Zur Verhinderung der Wasserstoffabscheidung an der Kathode schlagen SIEMENS und HALSKE (DRP. 66 592) die Einführung freier Halogene oder Halogenverbb. in das Bad vor. PERTSCH (DRP. 66 185) will den gleichen Zweck durch Elektrolyse einer Lsg. von Zinkoxalat in Oxalsäure erreichen. BORCHERS (**92**. I. 104) rät, den bei der elektrolytischen Zinkabscheidung an der Anode freiwerdenden aktiven Sauerstoff für die Darst. von technisch verwertbaren Oxydationsprodd., namentlich von Benzolderivaten aus dem Teer zu verwenden und dadurch die Kosten der Elektrolyse zu verringern. C. HÖPFNER (DRP. 62 946) will die Oxydationswirkung der Anode zur Darst. von Chlor, resp. Chloraten verwenden. — Eine direkte Gewinnung des Zinks aus den Erzen mit Hilfe von Eisensalzen schlugen SIEMENS und HALSKE vor. Hierbei scheidet sich an der Kathode aus einer Zinklsg. Zink aus, während an der Anode Ferro- in Ferrisulfat verwandelt wird. Letzteres l. unter Reduktion zu Ferrosulfat Zinkblende auf, und die Lsg. gelangt wieder zur Elektrolyse. Der Prozeſs ist daran gescheitert, daſs sich an der Kathode neben Zink Eisen ausscheidet. Ähnliches ist bei dem von CASSEL und KJELLIN (DRP. 67 303) angegebenen Verf. zu befürchten, bei welchem Eisen als Anode dient und mit Ferrisulfat in Verb. steht, während Zink in Zinksulfat Kathode ist. Verwertbare Prodd. der Elektrolyse sind Zink und Eisenvitriol. CH. HEINZERLING schlägt vor, das bei dem Rösten von Zinkblende entstehende Zinkoxyd in Chlormagnesiumlauge aufzulösen, die Lsg. zu elektrolysieren u. wieder zur Auflösung von Zinkoxyd zu benutzen. (DINGL. Pol. J. **288**. 258—63.) BODLÄNDER.

W. Borchers, *Neue Apparate für die elektrolytische Darstellung der Alkali- und Erdalkalimetalle.* Während die elektrolytische Gewinnung von Lithium und Magnesium leicht gelingt, weil die Metalle ziemlich hohen F. besitzen und am Boden des als Kathode dienenden Eisentiegels liegen bleiben, gelingt die Zerlegung von Natrium- und Kaliumsalz weniger leicht, weil bei der Temperatur, bei welcher der Elektrolyt schm., die Metalle nahezu ihren K. erreicht haben und in und auf der Schmelze gleich LEIDENFROST'schen Tropfen in ihrem eigenen Dampfe umherschwirren. Die Anwendung von Porzellandiaphragmen bietet Schwierigkeiten, weil Kieselsäure und Thonerde durch die Alkalimetalle reduziert werden. Der Vf. nimmt die Elektrolyse in einem U-förmigen Rohre vor, dessen einer Schenkel aus Eisen besteht und als Kathode dient; der andere Schenkel besteht aus Schamotte, enthält eine Kohlenanode und ein Absugsrohr für das Halogen. Die Dichtung zwischen den beiden Teilen des

U-Rohres erfolgt durch die mittels Wasserkühlung an der Dichtungsstelle erstarrte Schmelze. Die Stromdichte an der Kathode mufs etwa 5000 Ampère auf 1 qm betragen. Für die Darst. von Barium, Strontium und Calcium dient als Zersetzungsgefäfs ein schmiedeeiserner Tiegel, als Kathode dünne Stifte, als Anode ein dicker Kohlenstab, so dafs an der Kathode eine sehr grofse Stromdichte vorhanden ist, wodurch die Metalle, die sich an ihr abscheiden, stärker erhitzt werden, als der durch den Strom geschmolzene Elektrolyt. Infolgedessen löst sich das Metall von der Kathode im geschmolzenen Zustande ab und steigt nach oben oder unten, wo es, ohne mit der Anode in Berührung zu kommen, gesammelt werden kann. (Z. angew. Ch. 1893. 486—89. 15/8. Duisburg.) BODLÄNDER.

Knörtzer, *Entschwefelung der Eisen- und Stahlflüsse.* Vf. berichtet über die Polemik von STEAD (S. 341) u. HILGENSTOCK (**91**. II. 896). (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 633—39.) FROMM.

William R. Webster, *Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem physikalischen Charakter des Stahles.* Die Verss. wurden mit 500 Proben basischem Bessemer- und basischem Martinstahl der Pottstown Iron-Company angestellt. Der C-Gehalt variierte zwischen 0,07 u. 0,18%. Die Resultate der Proben sind in Diagrammen ausgedrückt, deren Abszissen die Zugfestigkeit, deren Ordinaten der Mn-, bezw. P-Gehalt bilden. Über einer Abszissenlinie o liegt die P-Ordinate, unter derselben die Mn-Ordinate. Die o-Linie hat in gleichen Abständen die C-Gehalte in 0,1% aufgetragen. So entstehen zwei durch die C-Abszisse getrennte selbständige Diagramme. Reines Fe ohne C, Mn, P gebe eine Festigkeit von 26,7 kg pro 1 cmm. Auf 0,01% C beträgt die Festigkeitszunahme 0,56 kg pro 1 cmm. P beeinflufst C-reichen Stahl mehr als C-armen. Bei 0,07—0,08% C veranlafst 0,02% P eine Festigkeitszunahme von 0,56 kg, bei 1,05% C dagegen 1,1 kg. Sind 0,2—0,3% Mn zugegen, so beträgt der Festigkeitszuwachs pro 0,19% Mn 2,5 kg, bei Ggw. von 0,5—0,6% Mn nur 0,35 kg auf 0,1% Mn pro 1 cmm. Si konnte seiner geringen Menge wegen unberücksichtigt bleiben; auch von der Einw. des S abstrahierte man. — Die P-Linien sind Gerade, die des Mn Kurven und werden bei zunehmendem Mn-Gehalt näher, d. h. Mn beeinflufst die Festigkeit des Stahles bis zu einer gewissen Grenze, günstig. — Die Temperatur, mit welcher das Material die Walzen verläfst, ist von besonderer Bedeutung für die schliefsliche Festigkeit, worauf zu achten ist.

In einer weiteren Tabelle illustriert Vf. die Festigkeitszunahme der basischen Bessemerstahlsorten mit 0,07—0,17% C, 0,11—0,65% Mn, 0,005—0,1% P. Für Herdflufsstahl werden sich sehr ähnliche Diagramme ergeben, nur wird die Festigkeit um 1,4 kg pro 1 cmm höher sein. Endlich giebt Vf. noch eine Tafel über den Einfluís der Dicke. Den besten Aufschluís über die Gesetzmäfsigkeiten erwartet Vf. von einer sorgfältigen mikroskopischen Prüfung der Stahlsorten. (Transact. Am. Inst. Min. Eng. 1892; Österr. Z. Berg-Hütt. **41**. 372.) HEFELMANN.

R. L. Packard, *Aluminium.* Der Vf. bespricht das *Vorkommen von Bauxit* von BAUX in Frankreich nach den Angaben von COQUAND (1871), das von VAR u. HÉRAULT nach ANGÉ (1888), das in Oberhessen nach LANG (1884) und das vom Vogelsberge nach LIEBREICH (**92**. I. 94). In den Vereinigten Staaten kommt Bauxit in Alabama, Georgia und Arkansas vor. In Alabama wird das Mineral in grofsem Mafsstabe bergmännisch gewonnen, es ist hauptsächlich an die tieferen Lagen des Dolomits von Knox, der zum Untersilur gehört, gebunden. Ganz ähnlich ist das Vorkommen von Georgia, es bildet zusammen mit Brauneisen, Manganerzen und Kaolin linsenförmige Lager im Thon. Wahrscheinlich hat sich der Bauxit in Sümpfen aus Wässern abgesetzt, die die Zersetzungsprodukte krystalliner Gesteine mit sich führten. Der Bauxit von Arkansas liegt im Tertiär in der Nachbarschaft von Syenit, aus dessen Zers. er wahrscheinlich entstanden ist. Es werden Analysen verschiedener

Vorkommen mitgeteilt. Bemerkenswert ist in den meisten amerikanischen Bauxiten ein Gehalt von 2—3½% TiO_2; der Eisengehalt steigt bis zu 25% Fe_2O_3. Der Vf. macht ferner Angaben über die Metallurgie, die Produktion, der Preis und die Verwendung des Aluminiums, wobei auf die Arbeiten von Le Roy (**92.** I. 51), Lübbert und Roscher (**91.** II. 780), Rupp (**92.** I. 419) und Arche (**92.** II. 276) hingewiesen wird. (U. S. Geolog. Survey. April 1893; J. Amer. Chem. Soc. **15.** 221—36.) Bodl.

Edmund O. v. Lippmann, *Soxhlet's neues Raffinationsverfahren.* Das Verf., welches in Fachkreisen als „Raffination ohne Knochenkohle" bezeichnet wird, bezweckt keineswegs den Ausschluſs der Knochenkohle bei der Darst. weiſser Ware aus Rohzucker, insbesondere nicht aus Rohzuckern, welche zur Vorreinigung, zur sogen. Affination, ungeeignet sind. Das Verf. setzt vielmehr die Verarbeitung solcher Rohzucker voraus, die sich auf irgend einem der üblichen Wege derart affinieren lassen, daſs sie einer eigentlichen Entfärbung und chemischen Reinigung gar nicht mehr bedürfen. Bei solchen Prodd. bezweckte die Filtration durch Knochenkohle keineswegs eine Erhöhung der ohnehin 99,5 und mehr betragenden Reinheit oder eine merkliche Verbesserung der Färbung, sondern man wollte nur Säfte von jenem Glanz und jenem Feuer erlangen, die zur Darst. von Broten, Würfeln etc. von tadelloser äuſserer und innerer Beschaffenheit erforderlich sind. Die Knochenkohle bildete also nur ein mechanisches Reinigungsmittel. Soxhlet benutzt an ihrer Stelle Filterpressen, die mit Tüchern überzogen sind, auf denen erst die eigentlich wirksame Schicht, der sogen. Filterpreſskuchen, gebildet wird, indem man eine sehr geringe Menge Kieselguhr (oder Bimssteinpulver, reines Kokspulver u. dergl.) und reines Holzschleifmehl (von jedem ca. $^1/_{10}$ oder einige $^1/_{10}$%) in der Zuckerlsg. suspendiert und nun das Ganze unter mäſsigem Druck durch die Pressen treibt. Die Wirkung dieser Filterschicht ist ebenso gut wie die der Knochenkohle, denn es werden völlig blanke und feurige Säfte erzielt. Das Verf. arbeitet weit ökonomischer, als das bisherige; zunächst entbehrt man die Knochenkohle, vermeidet die Zuckerverluste in der Kohle und in den Absüſswässern, erspart die Kosten im Knochenkohlenhause und in der Filterstation. Als wichtigster Vorteil ist jedoch anzusehen, daſs die Soxhlet'sche Raffination auf kaltem Wege arbeitet, während bei dem bisherigen Verf. die Lagg. 12—16, ja 18 Stunden lang behufs Auflösung, Filtration u. Weiterbewegung auf hohe Temperaturen angewärmt werden muſsten, wobei nach den Beobachtungen Vfs. und Herzfeld's erhebliche Zuckerzersetzungen unvermeidlich waren. (Chem.-Ztg. **17.** 1195.) Hefelmann.

Cornel Roman, *Weine von amerikanischen Reben.* Vf. hat Weintrauben und Weine untersucht, welche von amerikanischen Reben stammten, aber in Rumänien angepflanzt waren. Die Trauben enthielten bis zu 24,6% Zucker. Weine von Zinten, 1891er, ergaben:

Traubensorte	Spez.Gew.	A. Proz.	Extrakt	Säure	Asche
Jaquez (1)	0,9974	10,91	2,724	0,915	0,344
Herbemont d'Aurelles . . .	0,9965	8,54	1,954	0,570	0,214
Jaquez	0,9984	10,65	2,848	0,675	0,396
Herbemont d'Aurelles . . .	0,9954	8,88	1,830	0,562	0,258
Cunningham	1,0065	12,58	5,588	0,972	0,444
Othello	0,9967	9,86	2,456	0,720	0,184

(Weinl. 1893. Nr. 2. Vf.; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8.** 41. Bukarest.) Proskauer.

A. M. Villon, *Reinigung des Alkohols durch Natriumsuperoxyd.* 24 Stunden vor der Rektifikation des A. werden 100—500 g Natriumsuperoxyd auf den Hekto-

liter zur Zerstörung der höheren Alkohole und Aldehyde zugesetzt. Dies bewirkt nach Vf. eine bessere Ausbeute an A. und eine schärfere Trennung vom Nachlauf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 639—40.) FROMM.

A. M. Villon, *Verbesserung der Branntweine und Liköre.* Um den Getränken den Geschmack des Alters zu geben, behandelt Vf. dieselben mit Ozon oder bequemer mit Sauerstoff unter Druck und Temperaturerhöhung. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 640.) FROMM.

P. Kulisch, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Moste und Weine des preufsischen Weinbaugebietes.* Im Auftrage des preufsischen Landwirtschaftsministers wurden zahlreiche Proben von unzweifelhaft reinem Most des Jahrganges 1892 aus verschiedenen Weinbau treibenden Gegenden gesammelt. Um den Most vor der Gärung zu schützen, wurde zu 1 l ein Tropfen Senföl gesetzt. Bei der Mitteilung der Einzelresultate wird die Gemarkung, die Lage des Weinberges, die Bodenart desselben, die Traubensorte und die vorhandene Fäule angegeben. Folgende Resultate wurden erhalten:

Weinbaugebiet		Grade Öchsle bei 15°	In 100 ccm Most sind enthalten Gramm: Extrakt aus D.	Freie Säure als Weinsäure berechnet	Zucker gewichtsanalytisch	Mineralbestandteile	Nichtzucker	Polarisation Wild
Main- u. Rheingau einschl. des Kinzigthales 130 Lagen	Mittel	82,7	21,293	0,86	18,96	0,2647	2,3	—9,04
	Maximum	93,0	23,863	1,29	22,26	0,3564	3,1	—10,51
	Minimum	74,5	19,309	0,53	17,26	0,2116	1,6	—7,61
Rheinthal unterhalb des Rheingaues 25 Lagen	Mittel	76,2	19,675	0,70	17,42	0,2669	2,2	—8,58
	Maximum	82,1	21,296	0,84	19,08	0,3160	3,4	—9,67
	Minimum	69,1	17,899	0,61	15,28	0,2328	1,6	—7,58
Flufsgebiet der Mosel 62 Lagen	Mittel	75,25	19,269	0,94	16,96	0,2539	2,3	—7,90
	Maximum	92,3	23,967	1,19	21,30	0,3918	3,1	—9,73
	Minimum	58,6	15,163	0,70	12,48	0,1752	1,9	—6,29

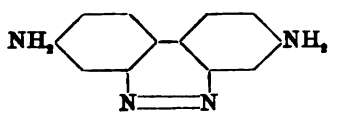
Die 1892er Weine sind demnach milde, leichte Weine, die, weil meist von gesunden, edelreifen, aber nicht faulen Beeren stammend, durch hervorragendes Bouquet ausgezeichnet sind, denen es aber vielfach an Körper fehlt. In allen Mostaschen fand sich *Borsäure*. (Z. angew. Ch. 1893. 473—84. 15/8. Geisenheim. Lehranst. f. Obst- u. Weinbau.) BODLÄNDER.

P. Carles, *Das Eisen in den Weinen.* In Deutschland legt man neuerdings auf den natürlichen Eisengehalt der Weine grofsen Wert. So wurden im Auftrage der italienisch-deutschen Weingesellschaft eine Reihe von Weinen auf ihren Eisengehalt hin untersucht, wobei sich für die italienischen Weine äufserst günstige Resultate ergaben. Vf. macht die Ärzte und Konsumenten darauf aufmerksam, dafs der Eisengehalt der Weine mit dem Alter abnimmt. Der Eisengehalt der Weine verschiedenen Ursprungs ist aufserordentlich verschieden; denn er hängt nicht nur von der Bodenbeschaffenheit ab, sondern auch von dem Eisengehalt der Rebdüngemittel u. von einem etwaigen Gebrauch von Fe-Salzen zur Bekämpfung von Rebenkrankheiten. Fe wird ebenso wie Cu, S-Verbb. etc. sowohl durch die Wurzeln, als auch durch die Blätter der Weinrebe leicht assimiliert und geht gleichsam unter Verlust seiner mineralischen Natur in die Säfte über. Um im Weine gel. zu bleiben, erfordert das

Fe die natürlichen Säuren des Weines. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird das Fe in erster Linie durch den Weinfarbstoff fixiert, und von dem gelben, roten u. blauen Weinpigment wird sicherlich das blaue am meisten mit Fe beladen. Daher kommt es, daſs die stark gefärbten, bläulichen italienischen, portugiesischen und spanischen Weine, solange sie jung sind, die eisenreichsten Weine darstellen. Durch Alter u. Kälte wird bei diesen Weinen bekanntlich viel Farbstoff abgesetzt, wobei der gröſste Teil des ursprünglich vorhandenen Fe in die Hefe übergeht, wie leicht nachzuweisen ist. Die säurereicheren mitteleuropäischen Weine von mehr roter als blauer Farbe, an deren Spitze die Bordeauxweine stehen, bewahren dagegen ihren Farbstoff, wie auch ihren Eisengehalt und zeichnen sich bekanntlich durch ihr chemisches Gleichgewicht ebenso wie durch ihr vorzügliches Bouquet aus. Vf. ist der Überzeugung, daſs bei der vergleichenden Analyse von abgelagerten, dreijährigen Bordeaux- und italienischen Weinen die Bordeauxweine erheblich mehr Fe aufweisen werden, als die italienischen. (Bull. d. l. Soc. de Ph. de Bordeaux; Rev. intern. falsific. **6**. 198.)

HEFELMANN.

Ed. Ehrmann, *Fortschritte in der Industrie der Farbstoffe im Jahre 1892.* (Forts. u. Schluſs zu S. 179). 6. Azofarbstoffe. Die Verss., neue Basen zur Darstellung substantiver Azofarbstoffe aufzufinden, haben bisher keinen groſsen Erfolg gehabt. Vorgeschlagen sind das Einwirkungsprod. von Formaldehyd auf Benzidin, Tolidin etc., wahrscheinlich $CH_2(NH.C_6H_4.C_6H_4NH_2)_2$ etc., und das Metaparadiamidophenylbenzimidazol. Das *Diamidophenazon:*

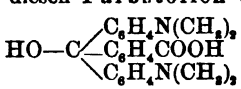


ist an und für sich ein Grau auf tannierter Baumwolle, besitzt aber kein technisches Interesse. Zahlreich sind die substantiven Baumwollfarbstoffe, die durch Kopulation der alten Basen mit neuen Amidonaphtolsulfoss., Dioxynaphtalinsulfoss. etc. erhalten wurden. *Kongorubin* ist Benzidin mit Naphtions. und 2-8-Naphtolsulfos., *Diamingoldgelb* = 1-5-Naphtylendiamindisulfos. mit 2 Mol. Phenetol, *Diazurin* = Dianisidin mit 2 Mol. CLEVE'scher (1-5)-Naphtylaminsulfosäure, *Axomauve* = Tolidin mit α-Naphtylamin und Amidonaphtoldisulfosäure H (1-6-3-6). Komplizierter ist das *Diamingrün* (s. u.). Dasselbe färbt Wolle und Baumwolle und ist eigentlich das erste Grün unter den Azokörpern, denn das Azogrün von BAYER ist mehr ein Triphenylmethanfarbstoff. *Brillantazurin* ist Dianisidin mit 2 Mol. Dioxynaphtalinsulfos.-1-8-4 u. bildet, wie die übrigen Derivate dieser Sulfos., unl. Metalllacke. Auch werden Azofarbstoffe dargestellt aus Benzidin und Naphtylglykokoll, ferner aus Metaphenylensulfos.-1-3-4, aus Dimethylanilin-msulfos. und aus Oxynikotins. Die *Chromine*, durch Einw. von S auf Paratoluidin gewonnen, geben ein schönes Gelb auf Baumwolle, auf der Faser diazotiert und mit β-Naphtol entwickelt, geben sie ein Rot, mit Äthyl-β-naphtylamin ein Bordeaux. Auf der Faser zu entwickelnde Farbstoffe sind ferner das *Taboraschwarz*, das *Zambesebraun* u. die *Diazobraunsäure*. Unter den Wollfarbstoffen sind folgende zu erwähnen: *Naphtylenschwarz*, kombiniert aus 2 Mol. Paranitranilin und 1 Mol. Amidonaphtalindisulfos. H, das *Viktoriaschwarz* (s. u.) und das *Nyanzaschwarz*. Ein Blauschwarz wird erhalten, indem man Acetdiamidonaphtalindisulfos. mit α-Naphtylamin kopuliert, wieder diazotiert und mit R-Salz kopuliert. Immer gröſsere Bedeutung gewinnen die beizenziehenden Azofarbstoffe. Zu ihrer Darstellung dienen Salicyls., Kresotins., Amidosalicyls., Dioxynaphtalin-1-8-sulfoss., Pyrogallol etc. *Diamin-Echtrot* wird erhalten durch Kopulation von Tetrazodiphenyl mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfos. in sd. Lg. u. darauf mit Salicyls. Neue Farbstoffe der Primulinreihe sind *Geranin G u. 2B*, erhalten durch Kopulation von diazotiertem Dehydrothiotoluidin u. Dehydrothioxylidin mit Dioxynaphtalinsulfos.-1-8-4. Beachtenswert sind ferner die Direkt-

brauns, erhalten durch Kopulation von diazotierter m- und p-Amidobenzoës. Bismarckbraun. Von zur Darst. von Azofarbstoffen verwendbaren Naphtalinderiv. wurden folgende neu dargestellt: *Amidonaphtolsulfosäuren:* 2-5-8 durch Erhitzen d. entsprechenden Dioxys. mit NH_3 auf 140—180°; 1-6-4 durch Schmelzen der S. v. DAHL mit Soda bei 180—200°; 1-5-2 durch Erhitzen der entsprechenden Naphtyl-amindisulfos. mit Alkk. auf 260—270°. *Dioxynaphtalinsulfosäure* 1-7-5. Durch Erhitzen von 1-5-Naphtolsulfos. mit H_2SO_4 auf ca. 100° u. Schmelzen der entstandenen 1-5-7-Disulfos. mit Soda bei 250°. *Dioxynaphtalindisulfosäure 1-8-3-6 (Chromotropsäure)* aus der entsprechenden Amidonaphtol- oder Diamidonaphtalindisulfos. durch Erhitzen mit W. oder 10%iger Sodalsg. auf 280°. *Amidonaphtoldisulfosäure* 1-5-3 durch Erhitzen der α-Naphtylamintrisulfos. 1-3-6-8 mit verd. Alkk. auf 210° od. durch Überführen der Diamidonaphtalindisulfos., 1-8-3-6 in die Azimidverb. u. Zers. mit SS. *Diamidonaphtalinmonosulfosäuren* 1-8-5 durch Nitrieren der 1-5-Naphtylaminsulfos. u. Reduzieren; 1-8-3 durch Nitrieren von β-Naphtalinsulfos. u. Reduktion der entstandenen Dinitros. *Amidonaphtol* 1-7 durch Schmelzen der entsprechenden Sulfos. mit Soda bei 240°. Weitere Fortschritte in der Fabrikation sind: *Dahl'sche 1-4-6-Naphtylamindisulfosäure II,* durch Behandeln von 1-6-Amidosulfos. mit 10% rauchender Schwefels. bei 100—150°. *Dahl'sche 1-4-7-Naphtylamindisulfosäure I* aus 1-7-Amidosulfos. mit H_2SO_4 bei 80—100°. *Diamidonaphtalinsulfosäure* 1-5-2 durch Nitrierung und Reduktion von 1-2-Amidosulfosäure; 1-6-2 durch Erhitzen d. Amidonaphtolsulfos. 1-6-2 (s. o.) mit NH_3 auf 170—180°.

7. Verschiedene Farbstoffe. Die HEUMANN'sche Rk. zur Darst. von Indig hat man ausgedehnt auf Äthylparatoluidin, o-Xylidin, Äthylanilin etc. und auch auf Naphtylamine. Die α-Verb. ist bräunlichgrün, die β-Verb. grün.

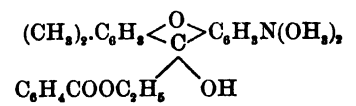
Von diesen Farbstoffen werden in den Handel gebracht folgende:



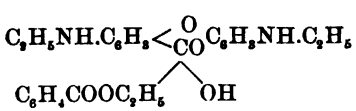
Chromgrün. Kondensation von Michler'schem Keton mit Benzoës. etc. Anwandt besonders für chromierte Wolle.

Chromblau. Dasselbe mit α-Oxynaphtoësäure statt Benzoësäure.

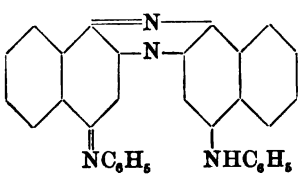
Chromviolett. Dasselbe mit Salicylsäure.



Anisolin. Behandeln von Rhodamin mit Jodäthyl. Anwendung wie Rhodamin. Schönes bläuliches Rosa.



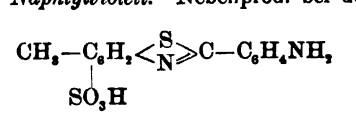
Rhodamin 6 G. Behandeln von Äthylrhodamin mit HCl in alkoholischer Lsg. Besitzt schöne Fluoreszenz auf Seide.



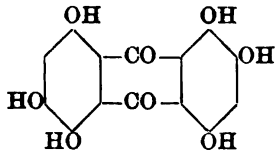
(Sulfosäure)

Naphtylblau. Sulfos. d. Einwirkungsprod. von Nitroso-β-naphtylamin auf α-Naphtylamin. Für Seide und Wolle.

Naphtylviolett. Nebenprod. bei der Darst. des vorigen.

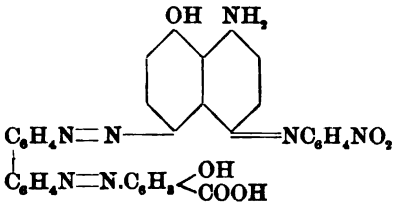


Chloramingelb. Oxydation der Dihydrothiotoluidinsulfos. mit Chlorkalk. Zieht direkt auf Baumwolle. Ziemlich chlorecht.



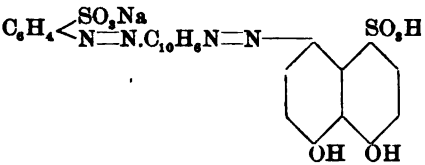
Anthracenblau. Behandeln von Dinitroanthrachinon mit SO_3. Wird wie Alizarinblau etc. fixiert.

Diamin-Echtrot. Darst. und Zus. (s. o.).
Geranin G und 2B. Darst. (s. o.).
Azomauve (s. o.).



Diamingrün. Kombination von 1 Mol. Diazo-p-nitrobenzol mit Amidonaphtoldisulfosäure H, diazotiert und kombiniert mit Salicylsäure.

Brillantaxurin (s. o.).
Kongorubin (s. o.).
Diamingoldgelb (s. o.).
Diaxurin. Kombination von Tetrazoanisidin mit 2 Mol. CLEVE'scher α-Naphtylaminsulfosäure.



Viktoriaschwarz. Kombination von p-Diazobenzolsulfosäure mit α-Naphtylamin, wieder diazotiert und kombiniert mit 1-8-4-Dioxynaphtalinsulfosäure.

(Mon. scient. [4.] 537—51.) MUHLERT.

Carl Otto Weber, *Untersuchungen über die Bildung der Farblacke.* (Vgl. **92.** I. 251. 462.) Die lackbildenden, basischen Farbstoffe enthalten mindestens eine der Salzbildung fähige Amidgruppe. Bei den sauren Lackbildnern spielt die Hydroxylgruppe eine ähnliche Rolle. Indessen tritt eine Verschiedenheit darin hervor, daſs zwar jede Amidogruppe Lackbildung bewirkt, nicht aber jede Hydroxylgruppe. Die Fähigkeit der Lackbildung hängt von der Zahl u. der Stellung der Hydroxylgruppen, sowie von der Ggw. anderer Gruppen in demselben Molekül ab, namentlich solcher, die wie die Sulfo-, Carboxyl-, Nitro- und Nitrosogruppe die saure Natur des Stoffes vermehren. Die Carboxyl- u. Sulfogruppe können allein ein KW-stoff nicht in einen Farbstoff verwandeln; sie müssen mit Amido- oder Hydroxylgruppen zusammenwirken. In den *Monohydroxylverbindungen* ist die Säurenatur der Hydroxylgruppe so gering, daſs dieselben nicht zur Bildung von Farblacken benutzt werden können, wenn nicht die Nitrogruppe oder die Oxyazogruppe hinzutritt. Das Lackbildungsvermögen der Oxyazofarbstoffe ist sehr gering, da dieselben mit Erdalkalien höchst unechte, mit Thonerde und Chromoxyd gar keine Lacke bilden. Die Nitrogruppe erhöht die saure Natur der Hydroxylverbb. sehr wesentlich, ohne indes ihre Lackbildung sehr günstig zu beeinflussen. Es steht also die Lackbildungsfähigkeit der Farbstoffe zur Stärke der Farbsäure in keiner Beziehung.

Von den Dihydroxylverbb. geben nur diejenigen Farbstoffe gute Lacke, in welchen die Hydroxylgruppen o-Stellung einnehmen. Während bei den basischen Farbstoffen nicht die Tanninlacke, sondern Doppelverbb. aus Tannin u. einem Metall-

oxyd, namentlich Antimonoxyd, die besten Lacke liefern, spielen bei den o-Dihydroxylfarbstoffen die amphiteren Basen (Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd) die nämliche Rolle, wie Tannin bei den basischen Farbstoffen, und Calciumoxyd vertritt das Antimonoxyd. Eisenoxyd giebt keine schöne Färbungen. Ein Kalküberschufs von mehr als einem Molekül Kalk auf ein Molekül Thonerde giebt mit Alizarin einen mifsfarbenen Ton. Besser ist es, die Thonerde bedeutend vorwalten zu lassen, da ein Überschufs derselben nicht schädlich ist. Auch andere o-Dihydroxylfarbstoffe können nur dann in gute Lacke übergeführt werden, wenn neben Thonerde Kalk vorhanden ist, wenn also Doppellacke entstehen können.

Bei *Lackbildung in der Carboxylgruppe* mufs immer eine Hydroxyl- oder Amidogruppe zugegen sein, da die Carboxylgruppe keine chromogenen Eigenschaften besitzt. Hat die Hydroxylgruppe m- oder p-Stellung zur Carboxylgruppe, so ist nur letztere lackbildungsfähig, giebt aber keine brauchbaren Lacke. Solche entstehen dagegen immer dann, wenn die Carboxylgruppe zur Hydroxylgruppe o-Stellung einnimmt, z. B. aus den Farbstoffen, welche Salicylsäure als einen Komponenten enthalten. Enthält der Farbstoff neben der Carboxylgruppe nur eine oder mehrere Amidogruppen, so büfsen die letzteren meist die Eigenschaft, Lacke zu bilden, ein. Ist aufserdem noch eine Hydroxylgruppe in o-Stellung zur Carboxylgruppe zugegen, so entstehen gute Lacke, ohne dafs es immer nötig ist, die Amidogruppe zu sättigen.

Ähnlich wie in diesen Fällen verhält es sich mit der *Lackbildung in der Sulfogruppe*. Trotz der aufserordentlich kräftigen Säurenatur der Sulfogruppe ist diese eher ein Hindernis als ein Hilfsmittel für die Erzielung echter Lacke. Die besten Lacke werden durch Bariumsalze gebildet. Die Ggw. einer Hydroxylgruppe neben der Sulfogruppe übt keinen Einfluſs auf das Lackbildungsvermögen aus. Ist neben der Sulfo- die Amidogruppe zugegen, so ist es um so schwieriger, den Farbstoff als Barytlack zu fällen, je basischer die dem Farbstoff zu Grunde liegende Base ist. Die basische Natur des Farbstoffes tritt oft erst hervor, nachdem die Sulfogruppe durch Barium gesättigt ist. Dann erst tritt die Lackbildung mit Tannin, welche eine Funktion der Amidogruppe ist, ein, und man kann z. B. tannierte Baumwolle, welche in einem neutralen oder sauren Bade von Thiocarmin nur wenig gefärbt wird, sehr lebhaft und echt färben, wenn man sie in eine Lsg. des Barytlackes bringt. Die Bildung von solchen Doppellacken, in denen die saure, wie die basische Natur gesättigt ist, ist von grofser Bedeutung für Theorie u. Praxis der Färberei u. Lackbildung. Wo aufser der Sulfogruppe u. Amidogruppe auch noch ein Phenylhydroxyl zugegen ist, wie im Patentblau „extra BN“ von Meister, Lucius und Brüning, erhält man einen guten Lack nur, wenn man die Sulfogruppe durch Chlorbarium, die Amidogruppe durch Tannin und das Phenylhydroxyl durch Barythydrat sättigt. Bei den Farbstoffen der Gruppe der o-Dihydroxylsulfosäuren, z. B. dem Alizarin S, sind die Sulfo- und die o-Dihydroxylgruppe als hervorragende Lackbildner beteiligt, und man erhält die besten Lacke durch gleichzeitige Behandlung mit Chlorbarium und essigsaurer Thonerde, von denen ersteres nur die Sulfogruppe, letztere die o-Dihydroxylgruppe sättigt. Wendet man nur eines von beiden Fällungsmitteln an, so sind die erhaltenen Lacke minderwertig. Der Vf. glaubt, dafs die neuen Gesichtspunkte für die Darst. der Farblacke und für die Färberei von praktischer Bedeutung seien u. eine wirksamere Unterlage geben werden, als die Witt'sche Lösungshypothese. (Dingl. Pol. J. **289**. 160—64. u. 186—92.) Bodländer.

R. Ed. Liesegang, *Ein neues Fixiermittel.* Als *Lösungsmittel für die Silberhaloide* verwendet man in der Photographie fast ausschliefslich das unterschwefligsaure Natron. Dasselbe hat den Nachteil, dafs durch die geringste Menge Säure Schwefel daraus frei gemacht wird, der auf die Silberbilder schädlich wirkt, u. dafs ferner bei unvollkommenem Auswaschen des Salzes das Bild leidet. Das *Thiosin-*

amin, Allylsulfoharnstoff, $CS<^{NH_2}_{NH.C_3H_5}$, ist von diesen Übelständen frei; es löst Chlorsilber sehr schnell und Bromsilber wenig langsamer, aber vollkommen. Es ist geruchlos, in W. ll., wird durch Säuren nicht beeinflufst, kann zusammen mit Chlorgold im Tonfixierbade verwendet werden und läfst sich mit Alaun oder Chlornatrium mischen. Alkalien dürfen nicht zugegen sein. Die Haltbarkeit des Bildes scheint bei ungenügendem Auswaschen nicht zu leiden. Der Preis des Thiosinamins ist zur Zeit allerdings sehr hoch; 1 kg kostet 96 Mark. (Jahresvers. des Welt-Photographievereins. Genf. August 1893. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

R. E. Liesegang, *Photochemie des Vanadins.* Vereinzelte Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit von V-Verbb. wurden bereits von GIBBONS, BAILY u. a. gemacht. Wss. NH_4-Vanadatlsg. blieb bei Verss. Vfs. bei mehrstündiger Insolation unverändert; trägt man zu der konz. Lsg. die gleiche Menge konz. Ameisensäurelsg., so erlangt man ein stark lichtempfindliches Präparat. Nach 5 Minuten ist die gelbe Lsg. bei direkter Sonnenbelichtung farblos, später wird sie blau. Milchsäure wirkt etwas schwächer als Ameisensäure in Verb. mit NH_4-Vanadat. Nach einstündiger Belichtung ist die Milchsäuremischung blau. Die Stärke der durch das Licht bedingten Reduktion läfst sich durch Titrieren mit $KMnO_4$ bestimmen. Im Dunkeln nehmen diese Photolyte, die sich zur Darstellung eines Aktinometers eignen, ihre ursprüngliche gelbe Farbe nicht wieder an. — Mit NH_4-Vanadat getränktes Filtrierpapier liefert nach mehrstündiger Belichtung im diffusen Licht unter einem Negativ ein schwach blaues Positiv auf gelbem Grunde, das sich nur mit naszierendem Ag kräftigen liefs. Auf stark geleimtem Papier ist das Salz ganz unempfindlich, ebenso die Mischungen mit Milchsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Na-Oleat und KBr; hingegen wird die Mischung mit NaJ durch einstündige Sonnenbelichtung sehr intensiv und waschecht blau. Mischungen von NH_4-Vanadat mit anderen Photolyten, wie Uranylcitrat, K_4FeCy_6, K_2PtCl_4, $HgCl_2$, NH_4SCN und $AgNO_3$, lieferten keine bemerkenswerten Resultate. Die Beobachtung von GIBBONS, dafs Gelatine bei Belichtung unlöslicher mache, fand Vf. nicht bestätigt. Vf. bezweifelt ferner, dafs die von VILLAIN für seinen Pigmentprozefs auf Geweben benutzte Mischung von Na-Vanadat und $K_2Cr_2O_7$ Vorteile biete gegenüber reinem $K_2Cr_2O_7$. (Phot. Arch. **34**. 209—11. Düsseldorf.) HEFELMANN.

R. Ed. Liesegang, *Der Zweck des Natriumsulfits beim Entwickeln.* Man hat vielfach angenommen, dafs der Zusatz von Natriumsulfit zum alkalischen Pyrogallolentwickler nur den Zweck habe, denselben haltbar zu machen und die Gelbfärbung der Negative zu verhüten. Verss., die im British Journal of Phot. mitgeteilt werden, haben aber ergeben, dafs *Metol* und *Amidol* in wss. Lsg. fast gar nicht entwickeln, dafs Zusatz von Alkali allein nur äufserst langsame, unvollkommene Entwicklung bewirkt, dafs aber Zusatz von Natrimsulfit allein in kürzerer Zeit gute Bilder giebt. Sulfit und Alkali zusammen zu Metol oder Amidol gesetzt, bewirken schnelle Entwicklung; wenn es aber nicht auf Zeitersparnis ankommt, ist der Schärfe der Bilder wegen die Anwendung des neutralen, mit Sulfit versetzten Entwicklers zu empfehlen. Häufig wird ein zu grofser Sulfitzusatz vorgeschlagen, und man mufs dann, um die Entwicklung zu verzögern, Bromsalz zusetzen. Um den letzteren Zusatz zu vermeiden, ist es besser, weniger Sulfit anzuwenden. (Phot. Arch. **34**. 245—47. 16/8.) BODLÄNDER.

A. und **L. Lumière**, *Weiteres über das Druckverfahren mit Kobaltsalzen.* Das Verf. wird jetzt wie folgt ausgeführt: Ein CoO-Salz wird mit Na_2O_2 gefällt, das gefällte $Co(OH)_3$ wird mit h. W. ausgewaschen u. mit k. gesättigter Oxalsäure derart behandelt, dafs $Co(OH)_3$ stets im Überschufs bleibt. Man erhält nach einigen Stunden eine grüne, zur Sensibilisierung der gelatinierten Papiere geeignete Lsg. Die Papiere

werden im Dunkeln getrocknet und unter einem Negativ exponiert. Die Reduk… des Co^{III}-Salzes vollzieht sich schneller, als die der Ag-Salze beim Silberdruck… fahren. Nach der Belichtung legt man die Kopie in eine 5%ige $K_6Fe_2Cy_{12}$-Lg. … wäscht dann gründlich aus. Zur Kräftigung des wenig angenehmen, hellroten B… behandelt man es mit Alkalisulfid. Mit Fe^{II}-Salz behandelt, erlangt man ein b… mit Ni^{II}-Salz ein rotes Bild. — Das sehr billig arbeitende Verf. soll sehr … Abdrücke von grofser Stabilität ergeben. (Phot. Arch. **34**. 217—18.) HEFELE.

R. Ed. Liesegang, *Bemerkungen über Tonen und Fixieren.* Kombinierte T… fixierbäder vereinfachen das Arbeiten, haben aber den Übelstand, dafs leicht in … der dem Papier anhaftenden Säure sich aus dem Thiosulfat Schwefel ausscheid… welcher das Bild vergilbt. Arsenige Säure, welche nach dem Vorschlage von SAL… (**87**. 364) versucht wurde, verhindert die Schwefelausscheidung nicht. Gute Erfo… werden erreicht, wenn man suspendiertes Thonerdehydrat in das Bad bringt, welch… ohne den Alaun zu zersetzen, die Säure abstumpft. Ein geeignetes Präparat bri… der Vf. als „Tonfixierpulver" in den Handel. — Um Chlorsilbergelatinedrucke sch… beim Tonen etwas zu gerben, mischt man 18 ccm Rhodanaluminium von 19° Bé … 8 ccm einer 1%ig. Chlorgoldlsg. u. füllt auf 100 ccm auf; bei Anwendung von Al… würde die Vergoldung verzögert werden. (Phot. Arch. **34**. 241—43. 16/8.) BOEL.

R. Ed. Liesegang, *Druckverfahren mit Zinnsalzen.* Während die meisten lic… empfindlichen Metallsalze im Licht reduziert werden, wird *Zinnbromür* in eine Oy… verb. verwandelt. Die belichteten Stellen werden durch Silbernitrat nicht verän… die nicht belichteten geben mit Silbernitrat ein rotbraunes Bild und können … mit Platin-, Palladium- und Molybdänsalzen entwickelt werden. Ameisensäure o… Milchsäure steigern die Lichtempfindlichkeit; Oxalsäure zerstört sie. Lagg. von Zi… oxydulhydrat in organischen Säuren sind ebenso lichtempfindlich, wie Zinnbrom… Zinnchlorür oder Mischungen desselben mit organischen Säuren sind unempfind… und reduzieren auch noch nach stundenlanger Belichtung Silberlsg. (Phot. Arch. … 243—45. 16/8.) BODLÄNDER.

Edgar von Boyen, *Beiträge zur Ceresinfabrikation.* (Forts. von S. 397.) … Handarbeit findet in der Ceresinfabrikation nur noch ausnahmsweise Anwend… Da bisher nicht bekannt war, ob Maschinen zur Mischung der Ceresinmasse erf… reich verwendet wurden, so stellte Vf. selbst Verss. in dieser Richtung an u. pr… zunächst, ob die in der Mineralölindustrie gebräuchliche Methode der Misch… mittels Druckluft in der Ceresinindustrie anwendbar sei. Es ergab sich bei Maschi… arbeit ein gleich günstiges Resultat wie bei Handarbeit; Luft wirkt selbst auf … 180° erhitzte Ceresinmasse nicht schädlich ein. In einem geschlossenen App… der neben der Luftmischungsvorrichtung eine Vorkehrung ähnlich dem Handrü… zur Befreiung des Bodens vom Asphalt besafs, verarbeitete Vf. 1500 kg naturge… Ceresin auf „Weifs". Nachdem die Zulässigkeit der Arbeit in geschlossenen Appar… von „Gelb" auf „Weifs" festgestellt worden war, versuchte Vf. noch, die e… Raffinierung in dem Apparate vorzunehmen, d. h. aus dem Rohstoff gelbes Cer… zu erzeugen. Es wurde auch hierbei eine gleich gute Ware erzielt, wie bei der Ha… arbeit. — Das in der Mineralölindustrie heute allgemein übliche Verfahren, in … schlossenen Apparaten mit Rührwelle und Prefsluft zu arbeiten, scheint auch … die Ceresinbehandlung grofse ökonomische und technische Vorteile zu gewährle… (Forts. folgt.) (Z. angew. Ch. 1893. 448—50.) HEFELMANN.

H. Bunte, *Über Carburation des Leuchtgases.* Die Carburierung mit Koh… wasserstoffen hat ihre Grenze in derjenigen Menge, welche bei den niedrigsten T… peraturen der Rohrleitung in gasförmigem Zustande bestehen kann. Ein Verg… der vom Vf. festgestellten Dampfspannungskurven für Gasolin, K. 40°, Carb…

(Hexan), K. 69°, und Benzol, K. 80°, ergiebt, dafs, auch wenn man eine Minimaltemperatur von —10° in der Rohrleitung annimmt, sehr erhebliche Mengen von diesen drei Carburationsmitteln dem gewöhnlichen Leuchtgase zugesetzt werden können, ohne dafs eine Ausscheidung zu befürchten ist. Bei Bestimmung des Leuchtwertes der Carburationsmittel ist nicht nur die Menge dieser, sondern auch die Zus. der nicht leuchtenden Gasbestandteile, die Natur des Brenners und anderes zu berücksichtigen. Der Vf. hat seine Verss. mit Karlsruher Leuchtgas angestellt, dem durch konz. H_2SO_4 die leuchtenden Bestandteile entzogen wurden. Als Brenner dienten Argand-, Schnitt- und Zweilochbrenner; die Luftzufuhr wurde so reguliert, dafs eine kleine Vermehrung derselben die Flamme zum Rufsen gebracht haben würde. Hierdurch wird der höchste Leuchteffekt erreicht. Wie besondere Versuche ergeben, fällt der höchste Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase mit dem höchsten Nutzeffekt zusammen.

Im Schnittbrenner wurden zur Erzeugung von 100 Hefnerlichtern verbraucht:

Bzl.	Toluol	Pentan	Hexan	PAe. (K. 75—80°)	Äthylen	Amylen
45	51	190	170	160	232	120 g

Die Carburierung erfolgt auf drei Wegen: Durch kalte Carburation mit fertig gebildeten, leicht flüchtigen KW-stoffen und durch Carburation in der Hitze, indem entweder das mit dem Carburationsmittel gemischte Leuchtgas erhitzt, oder das für sich durch Erhitzung vergaste Mittel dem Leuchtgas beigemengt wird. Die Kosten der Aufbesserung der Leuchtkraft, welche zugleich die Wärmeerzeugung verringert, lassen sich unter den in Deutschland augenblicklich herrschenden Preisverhältnissen, wie folgt, berechnen. Ein Hefnerlicht kostet für 100 ccm bei Anwendung von:

			Rohpetroleum			
Cannelkohle	Thüringer Gasöl		verzollt	unverzollt	Gasolin	Rohbenzol
29,9	50,7		41,6	25,4	26,7	18,0 Pf.

Der niedrige Preis des Rohbenzols rührt von der Gewinnung von Bzl. in den Destillationskokereien her. (J. f. Gasbel. **36**. 442—49.) BODLÄNDER.

H. Gilbert, *Künstliche Hervorrufung von Benzinbränden*. M. RICHTER hat dem Vf. die beim Waschen von wollenen Gegenständen in Bzn. auftretenden elektrischen Erscheinungen und die hierdurch hervorgerufenen Selbstentzündungen demonstriert. Die Richtigkeit der von M. RICHTER (S. 408) gegebenen Erklärung der Entstehung der Benzinbrände sei nicht zu bezweifeln. — RICHTER selbst knüpft daran eine erneute Darlegung seiner Beobachtungen. (Z. angew. Ch. 1893. 503—4. 15/8. Hamburger Bezirksverein. [26/4.*].) BODLÄNDER.

Litteratur.

Beyerinck, M. W., Über die Butylalkoholgärung und das Butylferment. Mit Abbildg. und 51 SS. Verh. d. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1893. JOHANNES MÜLLER. Preis 1,10 M.

Vf. giebt in der interessanten Abhandlung zunächst eine Beschreibung der Eigenschaften, Reinzüchtung und Gärungswirkung des von ihm entdeckten, normalen Butylalkohol erzeugenden Granulobacter butylicum, der auf den meisten Getreidearten angetroffen wird. Um eine möglichst reine Butylgärung zu erhalten, müssen die übrigen Fermente durch kurzes Kochen abgetötet werden, welches dem G. nicht schadet. Derselbe wirkt stark reduzierend und ist obligat anaërob, hat jedoch, wie Vf. nachweist, bei Abwesenheit von reduzierbaren Nährmitteln das Bestreben, Sauer-

stoff aufzusuchen. Im Anhang entwickelt Vf. seine Ansichten über Wesen der Gä
Er sieht das Kennzeichen einer Gärung in der Gasentwicklung, die den Zweck
die Bacillen dem Sauerstoff, dessen sie sämtlich in gebundenem oder freiem Zu
zur Unterhaltung des Lebens bedürfen, entgegenzuführen und von dem Orte, w
Nährmittel aufgezehrt sind, zu entfernen. Die anaëroben Bakterien teilt Vf. in
Klassen. 1. Fakultativ anaërobe, wie z. B. das Milchsäureferment, sind unabhä
von freiem Sauerstoff, wenn reduzierbares Nährmaterial da ist. 2. Temporär anä
wie die Alkoholhefen, können nur bei Ggw. einer in den Zellen gebundenen S
stoffreserve ohne Luftzutritt leben. 3. Die obligat anaërobien Formen, wie Gru
bacter butylicum, erfordern zu ihrer Entwicklung Abwesenheit von freiem Sau
und Ggw. von reduzierbarem Nährmaterial. Die Abhandlung wird jeden Bakteri
und Gärungstechniker interessieren. M.

Baumert, Dr. Gg., Chemiker des K. landwirtschaftlichen Institutes und Pri
dozent a. d. Universität Halle a. S., Lehrbuch der gerichtlichen Chemie
Berücksichtigung sanitätspolizeilicher und medizinisch-chemisc
Untersuchungen zum Gebrauche bei Vorlesungen u. im Laborator
Mit 30 eingedruckten Holzstichen. Gr. 8°. geh. XXII. und 422 SS. Braunsch
1889—1893. Friedrich Vieweg und Sohn.

Das in zwei Abteilungen erschienene Lehrbuch verbindet Theorie und Pr
auf gerichtlich-chemischem Gebiete in einer Weise, daſs es auch weiteren wi
schaftlichen und praktischen Zwecken zu dienen vermag. Der Studierende
neben den Hauptaufgaben auch mit dem für gerichtlich-chemische Experten
Wissenswertesten bekannt gemacht, wozu noch anhangsweise der Inhalt der
lichen Gesetze u. amtlichen Verordnungen gegeben ist. Das Werk behandelt
sächlich die Methoden zum Nachweise von Giften und gesundheitsschädlichen S
in anatomischen Objekten, Nahrungs- und Genuſsmitteln, Gebrauchsgegenstä
kosmetischen Präparaten, Wasser, Luft etc., und sind auch andere Fragen, wi
Erkennung von Blutflecken, die Schädigung land- u. forstwirtschaftlicher Inter
durch industrielle Anlagen, die Prüfung von Gold- u. Silberwaren, Ermittelung
Schriftfälschungen kürzer berührt. In jeder Gruppe sind die Methoden zur A
mittelung der einzelnen Substanzen in den Vordergrund gestellt, worauf die z
hörigen sanitätspolizeilichen und medizinisch-chemischen Unterss. folgen. So ist
vorliegende Werk nach der ganzen Anlage u. Durchführung sowohl den Studiere
als auch den in der Praxis mit gerichtlichen Unterss. sich beschäftigenden F
genossen bestens zu empfehlen. J. V.

Remsen, Dr. Ira, Professor a. d. Johns Hopkins Universität, Baltimore.
organische Chemie. Autorisierte deutsche Ausgabe. 8°. XXII. und
Tübingen 1890. H. Laupp. Preis 12 M.

Das Werk schlieſst sich als vorgeschrittenstes Glied an die früheren Werke
Vfs. an. Für die Einteilung der Elemente ist das periodische System, welches
in einem besonderen Kapitel (14 SS.) behandelt, als Grundlage gewählt. Aus Z
mäſsigkeitsgründen werden jedoch von den Elementen zunächst Sauerstoff, W
stoff und Chlor für sich behandelt, welchen dann die Beschreibung der natürl
Familien (L. Meyer), wie folgt, sich anreiht: Familie VII. Gruppe B: F, Cl,
J: Familie VI. B: S, Se, Te; Familie V. B: N, P, As, Sb, Bi; Familie V. A:
Nb, Di, Ta (nebst dem zur Familie III. A gehörigen Bor), dann Familie IV. A:
Si, Ti, Zr, Ce, Th; dann Familie I. A: Li, Na, K, Rb, Cs, (NH_4); Familie II. A:
Mg, Ca, Sr, Ba, E; Familie III. A: Al, Sc, Y, La, Yb; Familie I. B: Cu, Ag,
Familie II. B: Zn, Cd, Hg; Familie III. B: Ga, In, Tl; Familie IV. B: Ge,
Pb; Familie VI. A: Cr, Mo, W, U; Familie VII. A: Mn; Familie VIII. A:
Co, Ni; Familie VIII. B: Ru, Rh, Pd; Familie VIII. C: Os, Ir, Pt. Ausführ
Beschreibungen von Apparaten und Prozessen, ferner Anweisungen zur Darst
von Substanzen und zur Ausführung der Vorlesungsexperimente etc. befinden
nicht im eigentlichen Text, sondern vorteilhaft im Anhang, so daſs die Aufnah
keit des Lesers besser den in Betracht kommenden Prinzipien zugewendet w
kann. Besonders hervorzuheben ist in diesem sehr empfehlenswerten Lehrbuch
Ausführlichkeit, mit welcher allgemeine Beziehungen erörtert werden. J. V.

Remsen, Dr. Ira, Professor a. d. Johns Hopkins Universität, Baltimore,
leitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen oder organi

Chemie. Zweite umgearbeitete Auflage. 8°. X. und 398 SS. Tübingen 1891. H. Laupp. Preis 5 M, geb. 6 M.

Vorliegendes Buch ist für den Anfänger bestimmt, weshalb weniger auf Beschreibung einer grofsen Zahl von Verbb., als vielmehr auf eine eingehendere Behandlung und Erläuterung der allgemeinen Beziehungen besonders gut gewählter Verbb. gesehen wurde. Hierbei werden für jede neue Formel die Gründe, auf welche sich der Gebrauch derselben stützt, angegeben. Besonders hervorzuheben sind 81 vom Vf. meist an der Hand von Zeichnungen beschriebener, zweckmäfsig ausgewählter Verss., welche die Darst. der wichtigsten Gruppen von Verbb., sowie die wichtigsten Umwandlungen derselben veranschaulichen und das Studium auf diese Weise sehr erleichtern. Aufgenommen ist in das Lehrbuch der Begriff der Stereochemie (Van't Hoff — Wislicenus) und die sich hieraus ergebende Erklärung der Isomerie verschiedener Körper, z. B. der Fumar- und Maleïnsäure. Die Anordnung des Stoffes (21. Kapitel) weicht etwas von dem gewöhnlich befolgten Gang ab, um die einfachen Beziehungen zwischen den verschiedenen Gruppen von Verbb. deutlich hervortreten zu lassen. Behandelt werden u. a. Methan u. Äthan u. Derivate (Halogen-, Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Zink-, Natrium-) derselben; homologe Reihen; Paraffine, Sauerstoffderivate der höheren Glieder der Paraffinreihe, Derivate der Paraffine; Kohlehydrate; stickstoffhaltige, gemischte Verbb.; ungesättigte Kohlenstoffverbb.; KW-stoffe der Benzolreihe und deren Derivate; Diphenylmethan, Triphenylmethan, Tetraphenylmethan und Derivate derselben; KW-stoffe C_nH_{2n-8} und Derivate; Phenylacetylen und Derivate; KW-stoffe mit zwei direkt und solche mit zwei indirekt verbundenen Benzolresten; Glykoside; Alkaloide.

So ist die Behandlung des Stoffes eine elementare, aber zugleich durchaus wissenschaftliche, und kann das Werk daher gut empfohlen werden. J. V.

Patente.

H. & E. Albert, Biebrich a. Rh., *Darstellung von Alkaliphosphaten.* Bei der Gewinnung von Alkaliphosphat aus Alkalisulfat mittels einer sauren Lsg. von Kaliumphosphat zeigt sich der grofse Übelstand, dafs der sich bildende Gips in aufserordentlich voluminöser Form ausfällt, so dafs er sich nur schwer von der Lsg. trennen läfst und ein höchst langwieriges und umständliches Auswaschen erfordert. Man kann nun den Gips als leicht abzufiltrierende Ausscheidung bekommen, wenn man die Alkalisulfatlsg. mit einem abgemessenen Volum Phosphorsäurelsg. und einer berechneten Menge fein gemahlenen Calciumcarbonats behandelt. Anstatt der reinen Kreide kann man vorteilhaft ein kreidehaltiges Phosphat verwenden, wie solches unter dem Namen *Craie grise* in Nordfrankreich, Belgien u. a. O. massenhaft vorkommt. Die Kreide dieses Phosphats wird durch den Prozefs in Gips umgewandelt, u. seine unl. Phosphorsäure kann nunmehr ohne gröfseren Schwefelsäureaufwand, als gewöhnlich, aufgeschlossen werden oder dient zur Darst. der für das vorliegende Verf. nötigen Phosphorsäure. (Patentbl. **14**. 769. DRP. 69 491. 6/2. 92.)

H. Stier, Zwickau in S., *Desinfixieren, bezw. Klären städtischer und industrieller Auswurfstoffe und Abwässer.* Durch das Verf. soll aufser der Desinfektion der Abfallstoffe eine Verwertung der bei der Teer- und Ölindustrie erhaltenen Abfallsäure erreicht werden. Man erhitzt thonerdehaltiges Material mit der Abfallsäure, wodurch man eine Thonerdelsg. erhält, der, in gelöstem sowie ungelöstem Zustande, die in der Säure vorhandenen antiseptischen Stoffe beigemengt sind. Mit dieser Mischung behandelt, geben die zu reinigenden Abwässer sofort flockige Ndd., die, in gleicher Weise wie die geklärte Fl., durch die gleichzeitig dargebotenen antiseptischen Stoffe vor weiterer Zers. geschützt werden. (Patentbl. **14**. 801. DRP. 69 631. 4/8. 91.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Salicylidchloroform,* $\left(C_6H_4{}^{[1]}_{[2]}CO\right)_4.2CHCl_3$. Man läfst heifsgesättigte Chloroformlsgg. des nach dem Patente Nr. 68 960 erhältlichen Salicylids krystallisieren oder kocht das Salicylid mit einer zur völligen Lsg. nicht hinreichenden Menge Chlf. Das Salicylid-

chloroform krystallisiert in prachtvollen durchsichtigen Krystallen ($C_{28}H_{16}O_8 + 2CHCl_3$), die beim Liegen an der Luft und noch rascher beim Erhitzen unter Abgabe von Chlf. verwittern. Es soll für therapeutische Zwecke verwendet werden. (Pat. 14. 801. DRP. 69 708. 13/4. 92.)

Sternberg & Deutsch, Grünau bei Berlin, *Darstellung von Chrom, Mangan, Molybdän, Titan, Wolfram aus ihren Alkali- oder Erdalkaliverbindungen.* Beim Glühen von Erdalkalisauerstoffverbb. des Chroms etc. mit Kohle auf 1000—1200° spaltet sich Erdalkali ab, während unter Entweichen von Kohlenoxyd das Chrom etc. zu Metall reduziert wird, z. B.:

$$2CaO.Cr_2O_3 + 3C = 2CaO + 3CO + 2Cr \text{ oder}$$
$$CaWO_4 + 3C = CaO + 3CO + W.$$

Bei Anwendung von Metallsauerstoffverbb. der Alkalien werden gleichfalls letztere zu Metall reduziert, z. B.:

$$Na_2WO_4 + 4C = 4CO + 2Na_2 + W.$$

Letztere Rk. kann benutzt werden, um Eisen durch oberflächliche Legierung mit Chrom, Wolfram etc. zu verstählen. (Patentbl. 14. 801. DRP. 69 764. 23 11. 92.)

G. Webb jun. und **G. H. Rayner**, London, *Herstellung eines zur Erzeugung von Sauerstoff nach Tessié du Motay geeigneten Stoffes.* Eine Mischung von kaustischer Soda, Braunstein und mangansaurem Natron wird stark erhitzt. Hierauf zerkleinert man die Masse und überzieht die Stücke mit pulverigem Braunstein, wodurch ein Zusammenbacken oder Zusammensintern des Materials beim Wiedererhitzen verhindert wird. (Patentbl. 14. 720. DRP. 69 161. 11/5. 92.)

F. Benker, Clichy, Seine, *Gewinnung von Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat.* Nachdem das durch die Umsetzung von Natriumnitrat mit Ammoniumsulfat neben Ammoniumnitrat entstandene Natriumsulfat zum größten Teil durch Ausfrieren abgeschieden worden ist, wird zu der an Ammoniumnitrat noch reichen Lsg. etwas Salpetersäure zugesetzt, um die kleine, noch in Lsg. befindliche Menge Natriumsulfat bei der nunmehr folgenden, durch Ausfrieren zu bewirkenden Abscheidung des Ammoniumnitrats in Lsg. zu halten. Diese letztere kann hierauf mit Natron neutralisiert und wiederum zur Lsg. und Umsetzung von Natriumnitrat und Ammoniumsulfat benutzt werden. (Patentbl. 14. 715. DRP. 69 148. 20 11.)

S. Ziani de Ferranti, Hampstead, u. **J. R. Noad**, Eeast Ham, *Darstellung von Bleiweifs.* Bleielektroden tauchen in eine Lsg. eines Alkalisalzes (z. B. von essigsaurem Ammon) in der Weise, dafs die Kathodenflüssigkeit von der der Anode durch Diaphragmen vollständig getrennt ist. Die einerseits gebildete Lsg. des Ätzalkalis wird aus den einzelnen Zellen abgezogen, mit Kohlensäure behandelt und hierauf mit dem abgezogenen Inhalt der anderen Zellen (z. B. dem entstandenen essigsauren Blei) vermischt. Hierbei fällt Bleiweifs aus, während das gebildete Alkalisalz in deren Kreisprozefs zurückkehrt. Das bei letztgenannter Umsetzung etwa noch gelöst gebliebene Blei wird durch Chromsäure ausgefällt. (Patentbl. 14. 700. DRP. 69 5/4. 92. — EP. s. S. 126.)

H. A. Majewski, Berlin, *Darstellung eines marmorähnlichen Kunststeins aus Gipsstein.* Das Härten des entwässerten Gipses durch Tränkung mit Lsgg. krystallisierender Salze bereitet in sofern Schwierigkeiten, als die Salzlsgg. bereits an der Oberfläche auskrystallisieren und so das weitere Eindringen der Fl. in das Innere verhindern. Dieser Übelstand wird dadurch beseitigt, dafs der entwässerte Gips zunächst in eine konz. Lsg. von Kaliumsulfit (K_2SO_3) getaucht und dann die Lsg. eines mit Gips eine Doppelverb. gebenden Salzes gelegt wird. Das Kaliumsulfit dient als Leitflüssigkeit für die Salzlsg. in das Innere des Gipssteins. Zur Herstellung farbiger Steine, mit Hilfe organischer Farbstoffe, wird die eine den Farbstoff liefernde Komponente der Leitflüssigkeit, die andere der zur Härtung dienenden Salzlsg. zugesetzt, oder beide Farbenkomponenten werden mit der Leitflüssigkeit nacheinander eingeführt. (Patentbl. 14. 823. DRP. 69 527. 10/5. 92.)

Schlufs der Redaktion: den 5. Sept. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 13. 27. September.

Anorganische Chemie.

Tonneau, *Einfaches Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff.* Zu Inhalationszwecken stellt Vf. O folgendermafsen dar: In eine 2—3 l fassende WOULFE'sche Flasche mit drei Öffnungen giebt man 100—200 g MnO_2 und ebensoviel BaO_2, sowie so viel W., dafs diese beiden Stoffe bedeckt sind, wonach man eine dünne Schicht Öl zufliefsen läfst, um die Schaumbildung bei eintretender Rk. auszuschliefsen. In der mittleren Öffnung bringt man einen Hahntrichter an, der mit konz. Essigsäure gefüllt ist. Die erste der beiden verbleibenden Öffnungen trägt ein Glasrohr, das mit einer Waschflasche verbunden ist, aus der ein Gummischlauch mit Mundstück zum Munde des Kranken führt, während in der zweiten Öffnung ein Glasrohr mit Kautschukschlauch und Gummibirne angebracht ist. Durch Pressen der letzteren kann Luft zugeführt und der zu heftige Gang der O-Entwicklung gemäfsigt werden. O-Entwicklung tritt sofort ein, wenn man einige Kubikzentimeter Essigsäure zu den Substanzen in die Flasche fliefsen läfst. (Un.; Répert. Pharm. **45**. 304; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 222.) HEFELMANN.

T. L. Phipson, *Die chemische Gesehichte der Atmosphäre.* (Vgl. S. 412). Der Vf. nimmt an, dafs im Anfang die Materie aus gleichartigen, gasförmigen Atomen bestand, dafs dann die jetzigen Elemente entstanden, dafs die ursprüngliche Atmosphäre der Erde nur Stickstoff enthielt u. durch vulkanische Exhalationen CO_2 aufnahm. Letztere diente den ersten Pflanzen zur Nahrung, die daraus Sauerstoff entwickelten, der hinreichte, die Existenzmöglichkeit für die niedrigsten Tiere zu geben. Es ist möglich, dafs die Zunahme des Sauerstoffes und die Abnahme der CO_2 in der Atmosphäre noch fortdauert. (Chem. News **68**. 75. 18/8.) BODLÄNDER.

J. W. Retgers, *Die Sublimationsprodukte des Arsens.* Beim Erhitzen von Arsen in einer offenen Glasröhre bildet sich ein weifser Dampf von As_2O_3, der sich in regulären Oktaedern absetzt. Später folgt Arsenbeschlag, der immer aus drei sehr scharf getrennten Teilen besteht. Am weitesten von der erhitzten Probe ist der sammetschwarze, undurchsichtige Arsenspiegel; dann folgt ein durchsichtiger, brauner Beschlag, der aus dem braunen Arsensuboxyd, As_2O, besteht, und am nächsten der erhitzten Stelle ein silberweifser, metallglänzender Beschlag des rhomboedrischen Arsens. In der Litteratur finden sich Angaben, dafs der *schwarze Arsenspiegel* eine amorphe Arsenmodifikation sei; dies ist aber nicht der Fall. An den dünnsten Stellen, wo der Anflug sehr schwach wird, bildet derselbe keine zusammenhängende Schicht, sondern besteht aus äufserst kleinen, isolierten schwarzen Pünktchen, die vollständig undurchsichtig sind u. im auffallenden Lichte ein deutliches Aufleuchten, wie von Facetten zeigen. Es sind also keine isolierte Tropfen, sondern Kryställchen. Bei längerer Erwärmung auf 200° gelang es, einzelne etwas gröfsere Kryställchen zu züchten, an denen undeutlich dreieckige Formen zu erkennen waren. Danach ist das schwarze Arsen nicht amorph, sondern wahrscheinlich regulär u. entspricht dann dem gelben regulären Phosphor.

Angaben in der Litteratur über eine reguläre Arsenmodifikation beziehen sich entweder auf Oktaeder von As_2O_3, die durch einen Anflug von schwarzem Arsen be-

stäubt sind, oder sie sind durch eine Verwechslung der Kombination OR, R, der hexagonalen Modifikation mit regulären Oktaedern hervorgerufen. Dafs der braune, zwischen den beiden Arsenmodifikationen befindliche, durchscheinende Ring von *Arsensuboxyd* herrührt, geht daraus hervor, dafs er sich beim Erhitzen von Arsen in einer Kohlensäureatmosphäre nicht bildet. Da die Substanz auch u. Mk. vollständig homogen und durchscheinend ist, so kann auch kein Gemisch von Arsen mit As_2O_3 vorliegen. Das silberweifse, *hexagonale Arsen* entspricht wahrscheinlich dem roten Phosphor. Dafs es keine Spiegel bildet, liegt an der Gröfse der Krystalle. Das weifse Arsen ist stabiler u. weniger flüchtig; es geht bei etwa 360° aus dem schwarzen Arsen hervor,

Die *braunen durchscheinenden* Flecke, welche sich bilden, wenn man die Arsenwasserstoff enthaltende Flamme auf Porzellan kurze Zeit richtet, bestehen nicht aus dünnen Schichten des schwarzen Arsens, sondern aus braunem, *festem Arsenwasserstoff*, AsH, welcher durch Zersetzung des gasförmigen AsH_3 durch die Hitze entstanden ist. Dies geht daraus hervor, dafs, während Arsen in allen Lösungsmitteln unl. ist, sich die braunen Flocken in h. Xylol, in warmem Jodmethylen und in h. konz. Kalilauge lösen. Auch in bezug auf das Verhalten gegen schwach oxydierende Substanzen zeigt sich ein gewisser Unterschied in der Geschwindigkeit der Reduktion durch die braunen Flecken und durch schwarzes Arsen. — Die Existenz der von BETTENDORFF beobachteten gelben Arsenmodifikation bestreitet Vf. Aufser den schriebenen beiden scheint nur noch der monokline *Arsenolamprit* eine besondere Modifikation des Arsens zu sein. (Z. anorg. Ch. **4**. 404—39. 28/4.) BODLÄNDER.

A. Chassevant, *Neue Doppelchloride.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **30**. 5—56. — C. **92**. I. 153; II. 393.) ARENDT.

W. P. Bloxam, *Die Sulfide und Polysulfide des Ammoniums.* Lösungen von Schwefelammonium enthalten nach der Oxydation durch den Luftsauerstoff *Thiosulfat* und Spuren von *Sulfit*, aber kein Sulfat. Für die quantitative Unters. von frisch bereiteten Schwefelammonlsgg. wurde der Gesamtschwefel durch Oxydation mit alk. Hypobromitlsg., der Polysulfidschwefel, nachdem der H_2S durch Kochen mit überschüssiger HCl verjagt worden war, ebenfalls durch Oxydation mit Hypobromit und das NH_3 alkalimetrisch bestimmt. Eine konz. wss. Ammoniaklsg. von D. 0,880 nimmt nur 75% des zur Bildung von NH_4SH nötigen H_2S auf, so dafs in der Lsg., die Verb. $(NH_4)_2S.2NH_4SH$ enthalten ist, welche auch durch Abkühlung krystallisiert dargestellt werden konnte. Weniger konz. NH_3-Fll. nehmen vergleichsweise gröfsere Mengen H_2S auf. In einer Mischung aus 1 Vol. NH_3, D. 0,88 und 4 Vol. Wasser bildet sich die Verb. NH_4SH. Der Vf. glaubt, dafs die Menge des von 1 Mol. NH_3 aufgenommenen H_2S nicht kontinuierlich zunimmt, wenn die Konzentration des NH_3 abnimmt, sondern dafs innerhalb gewisser Grenzen ein konstantes Verhältnis von $NH_3:H_2S$ besteht. Folgende Verbb. sollen sich in den einzelnen Mischungen bilden

Mischung aus			
NH_3, D. 0,88		W.	Zusammensetzung der Lsg.
3	:	1	$(NH_4)_2S.4NH_4.SH$
2	:	1	$(NH_4)_2S.8NH_4.SH$
1	:	1	$(NH_4)_2S.8NH_4.SH$
1	:	2	$(NH_4)_2S.18NH_4.SH$
1	:	3	$(NH_4)_2S.18NH_4.SH$
1	:	4	NH_4SH.

Aufser dem bereits erwähnten *Doppelsulfid*, $(NH_4)_2S.2NH_4.SH$, wurden aus einer konz. und bei 0° mit H_2S gesättigten Lsg. Krystalle der Zus. $(NH_4)_2S.12NH_4.SH$ + aq. und bei geringer Änderung der Versuchsbedingungen solche der Zus. $(NH_4)_2S$.

$18NH_4.SH$ erhalten. Das Sulfhydrat $NH_4.SH$ wurde im festen Zustande durch Leiten der beiden Gase in ein auf 0° abgekühltes Gefäfs bei geringem H_2S-Überschufs dargestellt. Bei Überschufs von NH_3 wurden auf gleichem Wege Verbb. der Formeln $(NH_4)_2S.nNH_4.SH$ gewonnen. Bei 18° wurden unter bestimmten Bedingungen durch Vereinigung der beiden Gase glimmerartige Krystalle der wahrscheinlichen Zus. $(NH_4)_2S$ erhalten. Bei Ggw. eines grofsen NH_3-Überschusses entsteht ein Öl, dem der Vf. die Formel $(NH_4)_2S.2NH_3$ zuschreibt. Bei Sättigung einer alkoh. Lsg. von NH_3 mit H_2S sollen alkoholhaltige Krystalle der Zus. $(NH_4)_2S. \times NH_4.SH$ entstehen. Die höchste von Schwefelammonlsgg. aufgenommene Menge Schwefel entspricht einem *Polysulfid* der Formel $(NH_4)_4S_9$. (London Chem. Soc. [15/6.*]; Chem. News **68**. 97—98. 25/8.) BODLÄNDER.

T. Klobb, *Isomorphismus der wasserfreien Alaune.* Schmilzt man mit Ammoniumsulfat Chromoxyd, Chromchlorid oder Sulfat, Chromsäure oder Ammoniumdichromat, so kann man aus der erkalteten M. gewinnen 1. das Doppelsalz $(SO_4)_3Cr_2.3[SO_4(NH_4)_2]$ und 2. den wasserfreien Alaun $(SO_4)_3Cr_2.SO_4(NH_4)_2$. Das Doppelsalz krystallisiert in kleinen, nadelförmigen Prismen, der Alaun in hexagonalen Tafeln. Bei längerem Schmelzen erhält man nur den Alaun, ein hellgrünes Pulver, das in k. W. unl. ist und von sd. W. oder von sd. verd. Alkalien und Säuren nicht angegriffen wird. Schmilzt man den gewöhnlichen Kalichromalaun mit einem Überschufs von Ammoniumsulfat, so erhält man zunächst hexagonale Krystalle von $(SO_4)_3Cr_2.SO_4(K.NH_4)$. Setzt man der Schmelze gleichzeitig K-Sulfat hinzu, so entsteht ein grünes Salz in langen, seidenglänzenden Nadeln, das mit dem oben erwähnten Doppelsalz wahrscheinlich isomorph ist und die Zus. $(SO_4)_3Cr_2.3(K_2SO_4)$ hat. Vielleicht mufs man beide Salze als Chromotrisulfate $[Cr_2.6SO_4]M_2$ ansehen. Vf. hat auch das Doppelsalz $(SO_4)_3Cr_2.SO_4(NaNH_4)$ dargestellt, indem er die Schmelze in entsprechender Weise veränderte. Alle diese wasserfreien Alaune werden von sd. W. nicht angegriffen, sind isomorph und krystallisieren in allen Verhältnissen zusammen, u. zwar in hexagonalen Tafeln.

Das zur Darstellung der wasserfreien Chromalaune angewandte Verf. ist schon zur Darst. anderer Sulfate angewandt worden, zum Teil vom Vf. selbst, zum Teil auch von LACHAUD u. LEPIERRE. Die letztgenannten haben $(SO_4)_3Fe_2.3[SO_4(NH_4)_2]$ und den in hexagonalen Tafeln krystallisierenden, wasserfreien Eisenalaun $(SO_4)_3Fe_2.SO_4(NH_4)_2$ erhalten. Durch geeignete Änderung der Verhältnisse erhält man $(SO_4)_3.(CrFe)_2.SO_4(NH_4)_2$, worin sich Cr und Fe als Isomorphe vertreten, ebenfalls in hexagonalen Krystallen. Schmilzt man den gewöhnlichen Thonerdealaun mit Ammoniumsulfat, so entstehen Prismen und hexagonale Tafeln. Diese bestehen jedenfalls aus dem wasserfreien Alaun, lassen sich aber nur schwierig isolieren. Dagegen erhält man leicht Mischkrystalle, $(SO_4)_3(CrAl)_2.SO_4(NH_4)_2$ und $(SO_4)_3(FeAl)_2.SO_4(NH_4)_2$. Es sind also nicht nur die wasserhaltigen, sondern auch die wasserfreien Alaune isomorph und krystallisieren in allen Verhältnissen zusammen. (C. r. **117**. 311—14. [7/8.*].) SACHSSE.

Pionchon, *Unvollkommene Oxydation des Aluminiums.* Vf. hat durch gemäfsigte Oxydation des Aluminiums ein graues Pulver erhalten, das nach seinen Verss. etwas freies Aluminium und freie Thonerde enthält, im wesentlichen aber aus einem *neuen Aluminiumoxyd*, $Al_3O_7 = Al_2O.3Al_2O_3$, besteht. (C. r. **117**. 328—30. [14/8.*].) SACHSSE.

Clemens Winkler, *Zur Bestimmung der Atomgewichte von Nickel und Kobalt.* Bei der Atomgewichtsbestimmung des Kobalts (S. 20) hattte sich aus dem Chlorid eine geringe Menge eines Nds. ausgeschieden, der abfiltriert und in Rechnung gebracht wurde. Um dem Einwand zu begegnen, dafs auch noch lösliches basisches Chlorid oder Hydroxyd vorhanden war, dessen Ggw. die Menge des Chlors u. damit die Bestimmung des Atomgewichts des Kobalts beeinflussen mufste, wurde das *Atom-*

gewicht des Kobalts auf einem anderen Wege, nämlich durch die Umsetzung von gewogenem, elektrolytisch ausgeschiedenem Kobalt mit Silbernitrat in Platingefäßen u. Wägung des Silbers bestimmt. Hieraus ergab sich in zwei Bestimmungen unter Abzug einer geringen Menge dem Silber anhaftenden Kobalts das Atomgewicht des letzteren bezogen auf Ag = 107,66 zu 59,6356 und 59,6164, also in naher Übereinstimmung mit dem früher erhaltenen Werte 59,6613. (Z. anorg. Ch. **4**. 462—64. Freiberg i. S. 23/6.) BODLÄNDER.

F. Kehrmann, *Zur Geschichte der komplexen Säuren.* SPRENGER hat, wie der Vf. FRIEDHEIM gegenüber (**93**. I. 927; **93**. II. 418) zugesteht, allerdings eine Konstitutionsformel für die Duodeciphosphorwolframsäure aufgestellt, die auf ähnlichen Vorstellungen, wie die des Vfs., beruht haben mag, hat aber diese Vorstellungen nicht in bestimmter und allgemeiner Form ausgesprochen. (Z. anorg. Ch. **4**. 465 bis 466. Aachen. 5/7.) BODLÄNDER.

Edgar F. Smith und **Vickers Oberholtzer**, *Die Einwirkung von Gasen auf metallisches Molybdän u. Wolfram.* (Vgl. S. 193 u. 256.) Bei Erhitzung von Molybdän in einem Strome von Carbonylchlorid bei 150—200° sublimiert ein Öl, welches an der Luft schnell erstarrt. Zuweilen ist das Sublimat gleich bei der Bildung fest. Nach der Analyse scheint es ein Gemisch von $MoOCl_4$ mit $Mo(CO)Cl_4$ zu sein. Wolfram verwandelt sich unter der Einw. von Carbonylchlorid bei schwacher Rotglut in ein Sublimat von orangefarbenen, nadelartigen Krystallen, während in der Retorte reiner Kohlenstoff in Form von Ruß zurückblieb. Die Krystalle haben die Zus. $WOCl_4$. Bei der Einw. von gasförmigem, Chlorschwefel, S_2Cl_2, auf Molybdän entsteht ein rotbraunes, amorphes Sublimat, dessen Analyse zu der Formel $Mo_2S_3Cl_2$ führte; die Verb. muß aus 5 Mol. Molybdänchlorid unter Ersatz eines Teiles des Chlors durch eine äquivalente Menge Schwefel entstanden sein. Bei der Einw. von Chlorschwefel auf Wolfram bildet sich ein krystallinisches, leicht flüchtiges Sublimat der Zus. $W_2S_7Cl_8 = W_2S_3Cl_4 + 2S_2Cl_2$. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 206—12. Univ. of Pensylvanien 12/7.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

E. Mulder, *Über eine von der Weinsäure abgeleitete Ketonverbindung.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 51—101. — C. **93**. II. 529.) ARENDT.

Louis Henry, *Über Monocarbonderivate* (V). *Über die Ammoniakderivate des Formaldehyds.* (Vorläufige Mitt., veranlaßt durch die Veröffentlichung von TRILLAT S. 438.) Die primären und sekundären Ammoniakbasen reagieren auf den Formaldehyd nach den folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } H_2C:O + H_2NX = H_2C:NX + H_2O.$$

$$\text{II. } H_2C:2HNX_2 = H_2C<\begin{matrix}NX_2\\NX_2\end{matrix} + H_2O.$$

Mit Hilfe dieser Rkk. wurden die folgenden Verbb. hergestellt: *Methylmethylenamin*, $H_2C.N:CH_2$, K_{758}. 166°, F. —27°, $D^{18,7}$. 0,9215, verbindet sich mit W., NH_3, Methylalkohol zu unbeständigen Verbb. *Äthylmethylenamin*, $H_5C_2N:CH_2$, K. 207 bis 208°, F. —45 bis —50°, $D^{18,7}$. 0,8923. *Propylmethylenamin*, K_{757}. 248°, $D^{18,7}$. 0,88. *Tetramethylmethylendiamin*, $H_2C[N(CH_3)_2]_2$, K. 85°, $D^{18,7}$. 0,7491, ll. in W. *Tetraäthylmethylendiamin*, K. 168°, $D^{18,7}$. 0,8105, wl. in W. *Tetrapropylmethylendiamin*, K. 225—230°, D^{18}. 0,8014. *Methylendiamylendiamin*, K_{758}. 237—238°, $D^{18,7}$. 0,9148, F. —2°. Alle diese Verbb. sind unl. in Alkalien u. werden durch Säuren in Formaldehyd und Ammoniakbasen gespalten. Vf. vermutet, daß das erste Prod. der Rk.

von NH_3 auf Formaldehyd Methylenamin ist, $H_2C:NH$, und daſs dieses abermals mit Formaldehyd reagiert:

$$H_2C<^{OH}_{OH} + HN:CH_2 = H_2C<^{N:CH_2}_{N:CH_2} + 2H_2O.$$

TRILLAT kommt (a. a. O.) zu anderen Resultaten als Verfasser. (Bull. Acad. Belge [3.] **26**. 8/8.* Louvain. Sep. v. Vf.) FROMM.

Alexander Herzfeld u. **H. Wolff**, *Neue Verbindungen der Zuckerarten.* Ähnlich wie das Phenylhydrazin kann auch das von THIELE entdeckte *Amidoguanidin*, $C(NH)<^{NH.NH_2}_{NH_2}$, mit Zuckerarten schön krystallisierte Verbb. bilden. Vff. haben zunächst salpetersaures, salzsaures und neutrales schwefelsaures Amidoguanidin auf Traubenzucker einwirken lassen. Die Verb. mit dem Amidoguanidinnitrat wurde durch Zusammenschmelzen von molekularen Mengen des Nitrats mit Traubenzucker bei 140° erhalten. Das aus der Schmelze durch mäſsig starken A. ausgezogene Präparat krystallisiert in feinen Nadeln, die bei 180° schm. Man kann die Verb. auch durch Zusammenschmelzen der konz. Lsgg. der Komponenten erzielen. Die Analyse ergab, daſs ein Mol. Glykose und ein Mol. Amidoguanidinnitrat zusammengetreten, aber nicht mit hinreichender Schärfe, ob mit oder ohne Austritt von H_2O. Die Verb. dreht nach links. Das *Glykoseamidoguanidinchlorid*, in ähnlicher Weise dargestellt, bildet warzenförmig gruppierte, rhombische Krystalle, die unter Zers. bei 162° schmelzen, $[\alpha]_D = -8{,}94$. Berücksichtigt man, daſs die neue Verbindung nur 66% $C_6H_{12}O_6$ enthält, so erscheint die Linksdrehung etwa den vierten Teil so groſs, wie die ursprüngliche Rechtsdrehung. Das neutrale *Glykoseamidoguanidinsulfat* bildet viereckige Täfelchen, die wahrscheinlich Krystallwasser enthalten. Die Linksdrehung ist schwächer, entsprechend dem geringeren Gehalt an optisch aktiver Substanz. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. 1893. 743—45.) SACHSSE.

F. B. Burls, **R. E. Evans** und **C. H. Desch**, *Die Bildung von Cyanwasserstoff durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker etc.* Erhitzt man 3 Teile Rohrzucker mit 2 Teilen HNO_3 und einem Teil W., so tritt, nachdem die heftigste Einw. der HNO_3 vorüber ist, Cyanwasserstoff auf; destilliert man diesen ab u. fügt wieder HNO_3 zu, so entwickelt sich von neuem Cyanwasserstoff. Auch *Kohle* gab bei Erhitzung mit verd. HNO_3 (1 : 4) Cyanwasserstoff. Rohrzucker entwickelt auch mit salpetriger Säure Cyanwasserstoff. (Chem. News. **68**. 75. 18/8. Stratford-on-Avon.) BODLÄNDER.

R. de Forcrand, *Alkalische Phenate.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **30**. 56—98. — C. **93**. I. 562. 643. 732.) ARENDT.

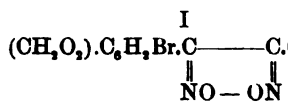
Giuseppe Plancher, *p-Chlorbromcymol.* Um ein Chlorbromcymol von bestimmter Konstitution zu erhalten, lieſs Vf. Phosphorpentachlorid auf das von MAZZARA dargestellte Bromthymol, F. 55—56°, einwirken, in dem nach dem genannten Forscher das Brom in p-Stellung zum Hydroxyl sich befindet. Das *Chlorbromcymol*, $C_{10}H_{12}ClBr$, bildet eine fast geruchlose, stark lichtbrechende Fl., die unter gewöhnlichem Druck bei 259—261° sd. Als Nebenprod. bildet sich bei der Einw. des Phosphorchlorids auf Bromthymol der *Bromthymolphosphorsäureäther*, $PO(OC_{10}H_{12}Br)_3$, welcher nadelförmige Krystalle bildet, die bei 94—95° schm. Durch Oxydation des Chlorbromcymols mit verd. Salpetersäure entsteht wesentlich *Chlorbromterephtalsäure*, von der auch der Diäthyläther dargestellt wurde, bei vorsichtig geleiteter Oxydation entsteht auch *Chlorbrom-p-toluylsäure* und *Chlorbromcuminsäure*. Durch Bromierung des Chlorcymols aus Thymol erhält man dasselbe Chlorbromcymol, wie durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bromthymol. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 68—75. 31/7.) SACHSSE.

Giuseppe Plancher, *Darstellung von p-Bromthymol.* Zu 25 g Thymol, in 50 g Eg. gelöst und mit W. gekühlt, liefs Vf. 26 g Br, in dem gleichen Gewicht Essigsäure gelöst, tropfenweise, langsam und unter fortwährendem Umschütteln zutreten. Die in W. gegossene Fl. schied ein Öl ab, das durch Einführung eines Krystalls von Bromthymol fest wurde. Die Substanz wird dann in Ätznatron gelöst und die Lsg. nach dem Filtrieren mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich weifse Krystalle ausscheiden, die ausgepreſst werden. Besser als so verfährt man, indem man direkt die essigsaure Lsg., die zur Bromierung gedient hat, in eine konz. Lsg. von Ammoniumcarbonat gieſst, kräftig umschüttelt, filtriert und dann zwischen Fliefspapier ausdrückt. Das Bromthymol krystallisiert aus sd. Bzl. in rhombischen Tafeln, die bei 55—56° schmelzen. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 76—79. 31/7. Parma.) SACHSSE.

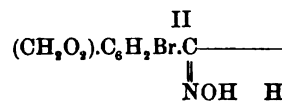
Richard Meyer, *Die Konstitution der Fluoresceïnkörper.* Die Abhandlung enthält eine zusammenfassende Darstellung der Bildung und des Wesens der Phtaleïne überhaupt, sowie des Fluoresceïns im besonderen, wie sie sich aus den bekannten Arbeiten des Vfs. über diesen Gegenstand ergiebt. (Naturw. Rundsch. **8**. 337—39. 8/7. und 349—51. 15/7.) SACHSSE.

Ernesto Levi, *Diisonitrosobromisosafrol.* Wie ANGELI gezeigt hat, können die aromatischen Verbb. mit Propenylkette, $R.CH{=}CH.CH_3$, die die doppelte Bindung dem Phenylrest benachbart enthalten, leicht N_2O_3 zu Nitrositen, $R.C_3H_5.N_2O_3$, und deren entsprechenden Anhydriden $R.C_3H_3.N_2O_2$ binden. Um zu sehen, welchen Einfluſs die Ggw. von Brom in dem aromatischen Radikale ausübt, hat Vf. die Reduktionsprodukte des Hyperoxyds des Diisonitrosobromisosafrols untersucht. Durch Reduktion des Hyperoxyds (I) mit Zinkpulver und Essigsäure entsteht das *α-Diisonitrosobromisosafrol* (II):

I



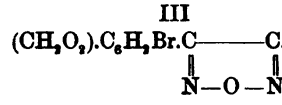
II



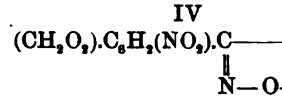
Dasselbe bildet glänzende, farblose Krystalle, die das Licht stark brechen und bei 186° schm. Vf. versuchte, die isomere Verb. dieses Dioxims darzustellen, indem er dasselbe etwas über 186° erwärmte. Dabei erfolgte indes vollständige Zersetzung. Erwärmt man das *α*-Dioxim mit Essigsäureanhydrid, so erhält man das Acetylderivat $C_{10}H_7BrN_2O_2(CO.CH_3)_2$, welches weifse Schuppen bildet, die bei 147° schmelzen.

Anhydrid des Diisonitrobromisosafrols (III). Vf. stellte diese Verb. dar, indem er die Lsg. des Anhydrids des Diisonitrosoisosafrols in Eg. mit Brom behandelte. Die Verb. wird aus A. umkrystallisiert und schm. bei 120—121°. Um das *Anhydrid des Diisonitrosonitroisosafrols* (IV) darzustellen, behandelt man das Anhydrid des Diisonitrosoisosafrols mit konz. Salpetersäure, D. 1,45, wobei man mit W. abkühlt. Die Verb. bildet glänzende Prismen, die bei 101—102° schmelzen.

III



IV



(Gaz. chim. ital. **23**. 37—42. 31/7. Bologna.) SACHSSE.

A. Rosenstiehl, *Untersuchungen über die Konstitution des Fuchsins und der analogen Farbstoffe durch das Studium ihrer sauren Salze.* Vf. setzte Fuchsin, Hexamethylviolett, Malachitgrün und Tetramethyldiamidobenzhydrol einem Strome trockenen, reinen (event. mit Luft verd.) HCl- oder HBr-Gases aus. Die hierbei entstehenden Salze wurden durch einen Luftstrom von der überschüssigen Säure befreit und analysiert. Dabei ergiebt sich, daſs diese Farbstoffe ein Atom Cl mehr

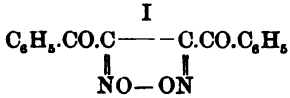
aufnehmen, als sie N-Atome enthalten. Das von A. W. v. HOFMANN beschriebene Trichlorhydrat sei ein teilweise dissociiertes Tetrachlorhydrat. Diese sauren Salze sind gegen W. sehr unbeständig und scheinen in Verbb. mit einem Atom Cl zu zerfallen. Auf die Existenz des Trichlorhydrates von A. W. v. HOFMANN stützte sich die Theorie des Fuchsins, welches vom Rosanilinanhydrid, $(H_2N.C_6H_4)_2 : C.\underset{\underset{NH}{\vee}}{C_6H_4}$, abgeleitet sein sollte. Da das Trichlorhydrat in der That nicht existiert, glaubt Vf. nicht an ein Anhydrid und faſst die Abspaltung von W. durch HCl als eine Alkylchloridbildung auf:

$$ClH + HOC : (C_6H_4NH_2)_3 = H_2O + Cl.C : (C_6H_4NH_2)_3.$$

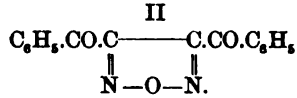
Ein solches Monochlorid enthält noch drei NH_2-Gruppen und kann daher noch 3 HCl aufnehmen. (Bull. soc. ind. Mulh. **63**. 195—205. [22/2.*].) FROMM.

A. Angeli, *Substanzen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten.* In einer vorausgehenden Mitteilung (**93**. I. 607) hat Vf. gezeigt, daſs man durch Reduktion des Hyperoxyds des Dibenzoylglyoxims (I) leicht zu dem Dioxim $C_6H_5.CO.C(NOH).C(NOH).CO.C_6H_5$ übergehen kann, das dem *Diphenyltetraketon*, $C_6H_5.CO.CO.CO.CO.C_6H_5$, entspricht. Die neue Substanz ist isomer mit der Verb. $C_6H_5.C(NOH).CO.CO.C(NOH).C_6H_5$ von ABENIUS und SÖDERBAUM (**93**. I. 304). Dieselbe

I

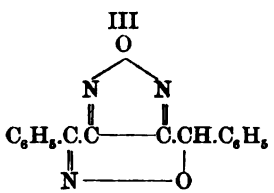


II

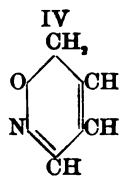


geht sehr leicht unter Verlust von W. in das *Dibenzoylazoxazol* (II) über, das Vf. ebenfalls schon früher (**93**. I. 607) beschrieben, u. von dem er jetzt einige krystallographische Angaben nach Beobachtungen von NEGRI nachträgt. Das *Dibenzoylazoxazol* giebt, wie auch in der mehrfach zitierten früheren Abhandlung bereits erwähnt, mit Hydroxylamin das *Dioxim* $C_6H_5.C(NOH).\overline{C{=}N{-}O{-}N{=}C}.C(NOH).C_6H_5$, und dieses Dioxim scheidet mit rotem Blutlaugensalze in alkal. Lsg. ein weiſses Pulver ab, das Vf. nun näher untersucht hat. Dasselbe schm. unter Zers. bei 221° und hat die Zus. $C_{16}H_{11}N_3O_2$, es unterscheidet sich also von dem ursprünglichen Dioxim durch ein Minus von NOH. Als wahrscheinlichste Strukturformel für diese Verb. gilt dem Vf. die Formel III, wodurch dieselbe als Derivat des neuen geschlossenen Ringes IV erscheint, der seinerseits isomer ist mit dem Ring V, der den von KNORR *Oxazine* genannten Derivaten zu Grunde liegt. Vf. nennt daher den Ring IV, von dem seine Verb. sich ableiten läſst, *Isoxazin*.

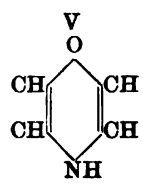
III



IV

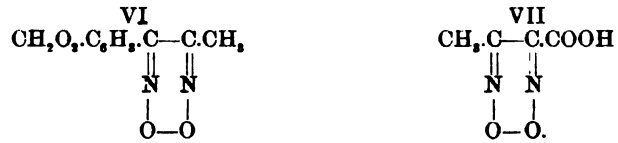


V

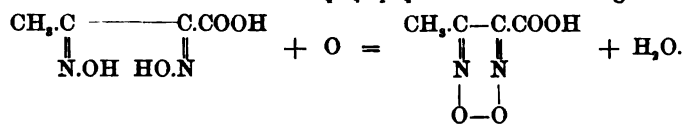


Das Dibenzoylazoxazol reagiert auch mit Phenylhydrazin, wobei das *Dihydrazon* $C_6H_5.C(N_2HC_6H_5).\overline{C{=}N{-}O{-}N{=}C}.C(NH_2C_6H_5).C_6H_5$ entsteht. Dasselbe bildet gelbe Nädelchen, die bei 172° schm.

Oxydiert man das Hyperoxyd des Isosafrols (VI) mit Permanganat, so erhält man eine Säure $C_4H_4N_2O_4$, deren Strukturformel wahrscheinlich durch VII ausgedrückt werden muſs:

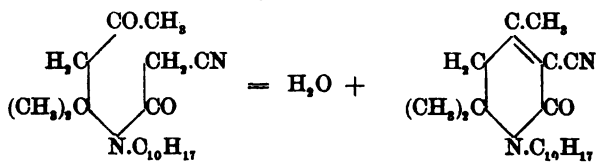


Die Säure mufs also durch Spaltung des aromatischen Ringes C_6H_8 entstehen. Um die Richtigkeit der Formel nachzuweisen, liefs sich ein indirekter Weg einschlagen. Es war vorauszusehen, dafs dieselbe Säure auch synthetisch, von der α-β-Diisonitrosobuttersäure von CERESOLE und KOECKERT ausgehend erhalten werden könnte. Der Vers. bestätigte diese Erwartung. Bei der Oxydation der Diisonitrosobuttersäure mit Salpetersäure entsteht dieselbe Säure $C_4H_4N_2O_4$ nach der Gleichung:



Es ist bemerkenswert, dafs die die $C_2N_2O_2$-Gruppe enthaltenden Substanzen, die gegen Reduktionsmittel so empfindlich sind, umgekehrt gegen Oxydationsmittel eine Stabilität besitzen, die gröfser ist, als die des aromatischen Kerns. Dadurch wird bewiesen, dafs die Verb. $C_2N_2O_2$ den Charakter eines besonderen heterocyklischen Kerns hat. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 21—37. 31/7. Bologna.) SACHSSE.

J. Guareschi, *Synthese der Hydropyridinverbindungen.* Als Fortsetzung seiner Unters. (**93**. I. 699) beschreibt Vf. die Einw. des Acetons auf Cyanessigäther bei Ggw. von Camphylamin u. Äthylendiamin. Mit Camphylamin erhält man eine Verb. $C_9H_{11}(C_{10}H_{17})N_2O$, die Vf. *Camphyl-$\beta$-cyan-$\gamma$-methyl-$\alpha'$-dimethyl-$\alpha'$-$\beta'$-dihydro-$\alpha$-pyridon* nennt. Dieselbe schm. bei 203,5—204,5° und sublimiert dabei zum Teil. Die Bildung ist ähnlich der früher erwähnten Verb., als intermediäre Verb. bildet sich dabei zunächst *Cyanacetylcamphyldiacetonamin*, das unter Verlust von H_2O in die oben erwähnte Cyanpyridinverb. übergeht:



Durch Einw. von Cyanessigäther auf Aceton bei Ggw. von Äthylendiamin entsteht *Äthylen-β-cyan-γ-methyl-α'-dimethyl-$\alpha'$$\beta'$-dihydro-$\alpha$-pyridon*, $(C_9H_{11}N_2O)_2C_2H_4$, lange Nadeln, die bei 349—350° unter Zers. schm. Auch hierbei bildet sich als intermediäres Prod. das *Dicyanacetyläthylendiacetonamin*, das dann unter Verlust von H_2O in die gesuchte Verb. übergeht. Dieselbe Verb. versuchte Vf. auch durch Einw. von Mesityloxyd auf Äthylendiamin in Ggw. von Cyanessigäther darzustellen, der Vers. mifslang aber insofern, als ein anderes Prod. entstand, eine Base, die Vf. bei anderer Gelegenheit näher untersuchen wird.

Wenn sich Acetylacetonamin mit Cyanessigäther wie Diacetonamin verhält, so mufs ein Dihydropyridinderivat entstehen, der Vers. bestätigte diese Erwartung. Es entstehen bei dieser Rk. zwei Verbb., von denen die eine bei 135,5—136,5° schmilzt und die andere über 250°. Die letzte ist die Dihydropyridinverb., die in reinem Zustande bei 288—289° schm. Die Formel dieser Verb., die als *β-Cyan-$\alpha'$$\gamma$-dimethyl-$\alpha$-pyridon* zu bezeichnen ist, ist $C_8H_8N_2O$. Die andere bei 135,5—136,5° schm. Verb. hat eine durch $C_{10}H_{18}NO_2$ ausdrückbare Zus. u. wird noch näher untersucht werden. (Atti R. Accad. Torino **28**. 1—13.) SACHSSE.

Leo Liebermann, *Das Lecithalbumin.* Als Lecithalbumin bezeichnet Vf. chemische, wenn auch lockere Verbb. zwischen Lecithin und Eiweifskörpern, die zunächst in der Magenschleimhaut beobachtet wurden (vgl. **91.** II. 383). Körper von sehr ähnlichen Eigenschaften wie das Lecithalbumin der Magenschleimhaut finden sich in besonders grofsen Mengen in der Leber und Lunge, sowie in der Milz. Weniger bedeutende Mengen findet man in den Nieren, nur äufserst wenig in der Schleimhaut des Darmtrakts. Aus Blut konnte kein, dem Lecithalbumin ähnlicher Körper gewonnen werden. In seiner oben zitierten Arbeit hat Vf. mitgeteilt, dafs dem als Lecithalbumin bezeichneten Körper das Lecithin nur schwierig durch Kochen mit A., endlich aber doch so weit entzogen werden kann, dafs der ausgekochte Rest nur wenig Phosphor mehr enthält. Damit wäre also die Möglichkeit, ja Wahrscheinlichkeit gegeben, dafs das Lecithalbumin, wenn auch nur in geringer Menge, aber immerhin etwas Nucleïn enthielte. Vf. ist nun dieser Frage näher getreten u. glaubt aussprechen zu dürfen, dafs zwischen gewissen Nucleïnen und dem Lecithalbumin sehr nahe Beziehungen bestehen. Man kann nicht daran zweifeln, dafs es feste Lecithinalbuminverbb. giebt, denen das Lecithin oder wenigstens ein phosphorhaltiges Zersetzungsprod. desselben so fest anhaftet, dafs es durch Extraktion mit A. und Ä. nicht zu entfernen ist. Da Vf. die nucleïnartigen Körper der Leber, Nieren und Magenschleimhaut in dieser Richtung mit positivem Erfolge untersucht hat, so ist es wohl nötig, auch die anderen bisher dargestellten Nucleïne zu prüfen, um zu entscheiden, ob man sie nicht durchweg als Lecithinverbb. oder auch als Kunstprodd., die aus dem ursprünglich vorhandenen Lecithinalbuminen entstanden sind, aufzufassen hat.

Die Lecithalbumine sind stark saure Substanzen u. binden beträchtliche Mengen von Basen. Digeriert man Lecithalbumine mit gewissen Salzlsgg., oder noch besser, filtriert man diese durch Lecithalbumin, so werden sie zers. u. die Basen in gröfseren Mengen zurückgehalten als die Säuren. Eine alkal. reagierende Lsg. von Na_2HPO_4 fliefst sauer ab, wenn sie über Lecithalbumin filtriert wird. Das Lecithalbumin besitzt auch die Fähigkeit, Quecksilber und Alkaloide zurückzuhalten. Bemerkenswert ist, dafs die tierischen Gewebe selbst dieses Retentionsvermögen für Alkaloide in mindestens ebensolchem Mafse zu besitzen scheinen. Vf. hat das wenigstens beim vollständig ausgewaschenen Nierengewebe ganz zweifellos konstatieren können. (PFLÜGER's Arch. **54**. 573—85. 7/7.) SACHSSE.

Leo Liebermann und **Béla v. Bittó**, *Nucleïnsäure.* Vff. berichten über einige Verss. mit der nach ALTMANN's Vorschrift dargestellten Nucleïnsäure aus Bierhefe. Auch in der Nucleïnsäure konnte Metaphosphorsäure mit Hilfe der von LIEBERMANN angegebenen Methode nachgewiesen werden. Die Analyse des Barytniederschlags ergab nach Abzug der organischen Substanz Ba 48,87%, PO_3 51,12%. Obwohl sich für $Ba(PO_3)_2$ nur Ba 46,44% und PO_3 53,56 berechnet, glauben Vff. doch, dafs das Verhältnis zwischen Ba u. PO_3 so ist, wie es nur dem Ba-Metaphosphat entspricht. Auch KOSSEL hat sich, wie Vff. bemerken, der anfangs von ihm bestrittenen Ansicht LIEBERMANN's angeschlossen, dafs die Phosphorsäure im Nucleïn in Form von Metaphosphorsäure vorhanden sei. Vff. heben endlich hervor, dafs es nicht notwendig sei, die Nucleïnsäure einer längeren Digestion oder überhaupt einer eingreifenden Behandlung zu unterziehen, um Xanthinkörper zu gewinnen. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1893. 465—67. 15/7. Budapest.) SACHSSE.

A. Kossel, *Nucleïnsäure.* Vf. entgegnet auf die Mitteilung von LIEBERMANN und v. BITTÓ (s. vorst. Ref.), dafs deren Analyse des Ba-Metaphosphats weder in ihrer Ausführung, noch in ihrem Resultat den Anforderungen einer wissenschaftlichen Unters. entspricht. Aufserdem verwahrt sich Vf. gegen die Meinung, dafs er sich irgend welcher Ansicht von LIEBERMANN über die Nucleïne angeschlossen habe. Die

beiderseitigen Ansichten über die Natur der Nucleïne sind grundverschieden. D Beobachtungen LIEBERMANN's u. v. BITTÓ's über die Entstehung der Xanthinkö aus Nucleïnen sind ebenfalls ohne Belang, sofern daraus ein Beweis gegen K Ansicht hergeleitet werden soll, dafs die Nucleïnbasen durch Spaltung des Nuc oder Nucleïnsäuremoleküls entstehen. (Centr.-Bl. f. med. Wiss. 1893. 497—99. SACHSE.

Alfred C. Chapman, *Das ätherische Öl des Hopfens.* Durch Destillation v 80 k Hopfen mit Wasserdampf wurden 140 ccm Öl erhalten. Nachdem d 10—11 Monate aufbewahrt worden war, wurde es durch fraktionierte Destill gereinigt und dabei wurden 40 ccm eines bei 256—261° sd. Öles erhalten. D ist ein *Sesquiterpen*, da es nach Analyse und DD. die Formel $C_{15}H_{24}$ besitzt. D korrigierte K. ist 261—265°, D^{15}_{15}. 0,8987, D_{10}^{20}. 0,8955, $[\alpha]_D + 1{,}2°$, der Brechu index für die rote Wasserstofflinie ist 1,4978, das spezifische Brechungsvermö 0,555. — Ein unmittelbar nach der Darstellung durch Destillation mit Wasserd untersuchtes Öl hatte niedrigeren K. und bestand. aus niedrigeren Terpenen, e sauerstoffhaltigen Bestandteil und wenig Sesquiterpen. (London Chem. Soc. Chem. News **68**. 97. 25/8.) BODLÄNDER.

L. Marchlewski, *Konstitution des Glykosids von Rubiadin und des Rubiad* (J. Chem. Soc. London **63**. 1137—42. — C. **93**. II. 280.) ARENDT.

Physiologische Chemie.

W. E. Stone u. J. S. Fullenwider, *Die chemische Zusammensetzung gef Blätter.* Die Blätter von Quercus rubra (I), Acer saccharinum (II), Fagus ferrug (III) und Pinus sylvestris (IV) wurden sofort nach dem Abfallen gesammelt. lufttrockene Substanz enthielt:

	I	II	III	IV
Wasser	5,71	6,90	9,52	6,00
Rohasche	5,30	10,02	8,68	3,76
Trockensubstanz	88,90	83,08	81,80	90,24.

Die Trockensubstanzen enthielten:

	N	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3
I	3,48	0,478	0,101	2,271	0,679	0,414	0,668	0,594	0
II	2,52	5,391	0,171	3,920	0,548	0,397	0,215	1,042	0
III	2,65	6,383	0,235	1,887	0,266	0,200	0,278	0,178	0
IV	2,72	0,628	0,085	1,520	0,479	0,117	0,532	0,383	0

Die Blätter von II und III enthielten nach dem hohen Gehalt an Roh und SiO_2 offenbar Verunreinigungen. Am bemerkenswertesten erscheint den W der hohe prozentische N-Gehalt. (Agricultural Science **7**. 266—67; Sep.-Abdr. v. SACH

Béla von Bittó, *Die chemische Zusammensetzung der reifen Paprikaschote.* Material diente eine aus der Umgebung Szegedins stammende Fruchtsorte, die Spielart Capsicum annuum longum angehörte. Die mittlere Zus. der Frucht m ihren einzelnen Organen mit Stiel (I) oder ohne Stiel (II) ist die folgende:

	Stiel	Fruchtschale	Samen	Samenlager
I	5,334	59,860	25,962	8,511
II	—	63,218	27,426	8,983.

Die Gröfsenverhältnisse der einzelnen Teile der Frucht unterliegen ziemlich starken Schwankungen, so dafs die obigen, aus zwei Versa. abgeleiteten Mittelzahlen nicht als allgemein giltige angesehen werden dürfen. In der Trockensubstanz wurde gefunden:

	Asche	Ätherextrakt	Nh	Nf.	Rohfaser	N
Ganze Frucht (ohne Stiel)	6,762	10,692	19,771	39,822	22,950	3,163
Fruchtschale (ohne Samenlager) . .	5,655	5,138	14,310	49,067	25,827	2,289
Samen	4,345	27,948	17,218	33,071	17,360	2,931
Samenlager	11,028	7,069	28,543	39,876	13,481	4,566

Der in der vorstehenden Tabelle angegebene Stickstoff verteilt sich auf N in Form von Ammoniaksalzen (I), von Amidverbb. (II), von Proteïn (III) und von anderen Verbb. (IV) wie folgt:

	I	II	III	IV
Ganze Frucht	0,217	0,093	2,321	0,532
Fruchtschale	0,195	0,130	1,792	0,172
Samen	0,061	0,061	2,938	—
Samenlager	0,240	0,280	2,403	1,643

Die Aschenanalyse ergab folgende Resultate (berechnet auf Reinasche), wobei die einzelnen Organe in derselben Reihenfolge wie oben angeführt sind. Die Analyse der Samenlager konnte aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden:

K_2O	Na_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Cl	SO_3	P_2O_5
55,595	4,422	6,221	4,797	Spur	1,438	2,040	3,877	6,422	16,815
52,473	13,162	5,037	5,084	0,215	1,691	1,904	1,438	4,577	14,588
40,116	2,499	10,426	3,464	—	0,814	1,737	2,652	4,970	33,947

Vf. teilt ferner noch die Analysen einiger Paprikafabrikate (Rosenpaprika, Königspaprika etc.) mit. (Landw. Ver.-Stat. **42**. 369—79. 2/9.) SACHSSE.

F. Nobbe u. L. Hiltner, *Wodurch werden die knöllchenbesitzenden Leguminosen befähigt, den freien atmosphärischen Stickstoff für sich zu verwerten?* Vff. haben mehrfach die interessante Beobachtung gemacht, dafs eine Impfung mit einer Reinkultur zwar an den Wurzeln der betroffenen Pflanzen (Erbsen) eine sehr starke Knöllchenentwicklung hervorrief, die aber den Pflanzen eher schadete als nützte. Die Pflanzen zeigten sogar eine noch geringere Entwicklung, als die gar nicht geimpften, im stickstofffreien Boden stehenden, und an den bleichgrünen Blättern zeigten sich krankhafte Flecke. Der Mifserfolg konnte weder durch die Erbsensorte, noch durch die zur Impfung verwandte Reinkultur (von Erbsenbakterien) hervorgerufen worden sein, denn die Erbsen reagierten sehr lebhaft auf die im gleichen Vers. zur Impfung benutzten Wickenbakterien u. hatten früher stets durch Erbsenbakterien eine wesentliche Förderung erfahren. Die Knöllchen der krankhaften Pflanzen zeigten indes einige Eigentümlichkeiten. Sie besafsen an ihrer Spitze kein Meristem u. erschienen dadurch nahezu kugelrund, u. statt aus den charakteristisch geformten Bakteroiden bestand ihr Inhalt aus einer die Zellen strotzend füllenden ungeheuren Menge von Bakterien.

Es war also der Fall eingetreten, dafs eine Reinkultur, die noch kurz vorher aufserordentlich anregend auf die N-Assimilation der Pflanze gewirkt hatte, plötzlich

zwar noch Knöllchenbildung, aber statt des Ergrünens eher ein Erkranken der Pf veranlafste. Von der Zeit an, zu welcher diese Kultur im Frühjahre aus K gewonnen worden war, bis gegen Ende Juli (der Zeit des erwähnten Vers.) s daher die Kultur entschieden eine Veränderung erlitten haben, und diese b wie Vff. überzeugt sind, darin, dafs durch die oftmalige Übertragung auf f Erbsengelatine, in welcher den Bakterien aufserordentlich günstige Ernähru dingungen gegeben waren, die vegetative Lebenskraft derselben eine bed Steigerung erfahren hatte, die sich auch in verschiedenen Erscheinungen äufsert

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich folgende Sätze: Knöllchen, in d Bakteroidenbildung unterbleibt, erweisen sich für die Wirtspflanze eher schä als förderlich. Die unveränderten Bakterien verhalten sich gegen die Pflan reine Parasiten, die von jenen bekämpft werden. Die unveränderten Bak scheinen mit der N-Assimilation der Leguminosen nicht im Zusammenhange stehen. Je lebenskräftiger die Bakterien sind, desto geringer ist ihre Neigung Bakteroidenbildung, je kräftiger die knöllchentragenden Pflanzen, desto leichter zieht sich die Umwandlung der Bakterien in Bakteroiden.

Anderweite Versuche wurden teils in vollständig N-freiem, sterilisiertem S teils in einem gleichfalls sterilisierten Gemisch von Sand und Gartenerde ang Dabei zeigte sich, dafs bei einigen der geprüften Leguminosen, die Pflanzen, d der N-haltigen Erde gewachsen waren, auch nach der Impfung knöllchenfrei blieben waren, während es im N-freien Sande zur Knöllchenbildung gekommen Der Ernährungszustand spielt hierbei entschieden eine Rolle, und man kann annehmen, dafs die Bakterien erst dann in die Wurzeln eindringen konnten, als Pflanzen im N-freien Boden zu hungern begannen. Auch die Unterschiede in Gröfse der Knöllchen fällt auf, wenn man verschieden ernährte Pflanzen betra Bei Vergleich von Pflanzen derselben Art fällt dieser Unterschied stets zu G der im N-freien Boden erwachsenen Individuen aus. Besonders auffallend ist folgende Erscheinung. Die grofsen Knöllchen der nur geimpften und nicht m gedüngten Pflanzen enthalten neben vollständig unveränderten hauptsächlich s Bakterien, die erst die ersten Stadien der Bakteroidenbildung aufweisen. Da fehlen in den weit kleineren Knöllchen der gleichzeitig mit N gedüngten Pfl die Bakterien vollständig, und nur sehr grofse Bakteroiden sind vorhanden. Da die Förderung der Pflanzen durch die Impfung in den N-freien Reihen anfangs langsamer vor sich ging, als bei den Pflanzen des N-haltigen Bodens, so ergiebt zugleich eine neue Bestätigung des Satzes, dafs die unveränderten Bakterien N-Assimilation nicht bewirken, sondern dafs diese erst mit der Bakteroidenbil beginnt.

Was nun die Veranlassung ist, dafs mit der Umwandlung von Bakterie Bakteroiden plötzlich eine Bindung von freiem N stattfinden kann, darüber l sich nur Vermutungen äufsern. Vff. weisen in dieser Beziehung auf die s schwammige Struktur des Bakteroidengewebes hin und halten es für wahrschei dafs es sich bei Aufnahme von N um einen Prozefs handelt, der sein Analog der Atmung der Tiere, namentlich in der Kiemenatmung besitzt. Die Bakter bieten nicht nur durch die Art ihrer gegenseitigen Aneinanderlagerung, sondern durch ihren eigentümlichen inneren Bau dem N-haltigen Medium eine aufserorden grofse Oberfläche dar. Der Vergleich der Knöllchen mit Kiemen würde noch treffender sein, falls sich die Annahme BOUQUET's bestätigen sollte, dafs das von Pflanzen aufgenommene und wieder verdunstete W. den gelösten N an die Pf abgiebt. (Landw. Vers.-Stat. **42**. 459—78. 2/9.) SACH

Johannes Pässler, *Wanderung der organischen und anorganischen Bestan der Rotbuche (Fagus sylvatica) während der ersten Entwicklung der Triebe* i

Frühjahrsperiode. Beim Eintritt in die Vegetationsperiode im Frühjahre treibt jeder Baum frische, aus Blättern und Axen bestehende Triebe, von denen die Blätter nach ihrer Entwicklung die Assimilationsthätigkeit aufnehmen und dadurch die Ursache des Baumwuchses bilden. Während ihrer Entwicklung bauen sich die Triebe aus den Reservestoffen der bleibenden Axenorgane auf. Vor Schluſs der Vegetationsperiode, vor dem Abfall der Blätter, nehmen die Blätter an Gewicht ab, da die wertvollen Bestandteile wie N; K_2O; P_2O_5, wohl auch Kohlehydrate aus den Blättern auswandern in die bleibenden Baumorgane, wo sie sich aufspeichern, um in der folgenden Vegetationsperiode zur Entwicklung neuer Triebe verwandt zu werden. Die Rückwanderung genannter Stoffe hat Vf. bei der Eiche früher analytisch bestätigen können. Für diese Art von Rückwanderung sprechen auch die Unterss. v. SCHRÖDER's über die Wanderung des N und der Mineralbestandteile während der ersten Entw. der Triebe in der Frühjahrsperiode beim Spitzahorn (Acer platanoïdes). Vf. unternahm auf Veranlassung v. SCHRÖDER's eine ähnliche Unters., die sich auf junge Rotbuchen (Fagus sylvatica) und auſser auf N und Mineralbestandteile auch auf Rohfett, Rohfaser u. N-freie Extraktivstoffe erstreckte. — Es wurden als Objekte der Unters. 12 junge (7—11jährige), möglichst gleich groſse und gleichmäſsig gewachsene Rotbuchen im Tharander Forstrevier ausgesucht und die Hälfte derselben am 11. April 1891, die andere Hälfte am 20. Mai geschnitten und nach bestimmten Regeln (in Knospen, bezw. Triebe, Axen von 0—2,0 cm, Axen u. Stämme von 2 cm bis Basis und berindete Axen von 1—2 cm und solche von 2 cm bis Basis) zerlegt. Die Wurzeln wurden nicht untersucht. Die Knospen waren am 11. April noch völlig geschlossen, am 20. Mai hatten die Blätter nahezu ihre definitive Gröſse erreicht. — Zunächst ergab sich, daſs die jüngsten Baumteile stets die gröſste Menge von Rohasche, Rohprotein, Rohfett, N-freien Extraktivstoffen u. Reinprotein u. die geringste Menge an Rohfaser enthalten; beim Stamme und den stärksten Axen ist das Umgekehrte der Fall. Die Rinden der April- wie der Maibuchen enthielten stets mehr Nährstoffe, als das ihnen zugehörige Holz. — Bei Vergleichung der einzelnen Baumteile der April- und Maibuchen stellte es sich heraus, daſs die Aprilbuchen in allen Fällen reicher an Nährstoffen waren, ausgenommen das Rohfett, bei dem sich keine Gesetzmäſsigkeiten erkennen lieſsen. Der gröſste Teil der Nährstoffe wandert demnach beim Beginn der Vegetationsperiode aus den bleibenden Baumorganen aus und wird zum Aufbau der jugendlichen Triebe verwendet. Am stärksten ist die Abnahme der Proteïnstoffe in den überdauernden Baumorganen, sie beträgt 30—50%; weniger groſs ist die Abnahme der Rohasche. Deutlich wahrnehmbar ist auch die Abnahme der N-freien Extraktivstoffe, von denen zumal die Stärke ausgewandert ist, die nach Umwandlung in Cellulose zum Aufbau der Triebe gedient hat. — Aus allen Unterss. geht hervor, daſs die Rotbuchen bei der Entwicklung der Triebe die dazu erforderlichen Stoffe in der Hauptsache fast einzig und allein den bleibenden Baumorganen, also den Axen, dem Stamme und den Wurzeln entnehmen, und daſs nur die Mineralstoffe eine Ausnahme zu machen scheinen. Die Zunahme der Mineralstoffe war so groſs, daſs man nicht annehmen kann, daſs dieselbe allein durch Auswanderung von Aschenbestandteilen aus den Wurzeln hervorgerufen sein kann. Die Pflanze scheint solche Stoffe bereits im Frühjahr dem Boden zu entnehmen. Ein Beweis für diese Annahme konnte leider wegen der überaus groſsen Schwierigkeit der Beschaffung von gutem Untersuchungsmaterial nicht erbracht werden.

Im zweiten Teile seiner eingehenden Unterss. behandelt Vf. die Wanderung der einzelnen Mineralstoffe der Rotbuche im Frühjahre. Zunächst analysierte Vf. die einzelnen Bestandteile des Baumes, mit alleiniger Ausnahme der Knospen, welche eine nur sehr geringe Aschenmenge hinterlassen. Vergleicht man zunächst die einzelnen Teile der Aprilbuche, so ergiebt sich, daſs K_2O und MgO mit zunehmender Stärke der Axen prozentisch wachsen, während P_2O_5 abnimmt. Für die

anderen Mineralstoffe gelten keine bestimmten Gesetzmäfsigkeiten. Die Rindenasche der Aprilbuche ist ärmer an K_2O; MgO; P_2O_5 und SO_3 und reicher an CaO und SiO_2, als die Asche des zugehörigen Holzes. Die l. Salze scheinen demnach im Saft zu zirkulieren, während die unl. in der Rinde abgelagert werden. Im ganzen zeigen die einzelnen Teile der Maibuche ein analoges Verhalten betr. der einzelnen Mineralstoffe. Die Blätter und Axen der Triebe sind besonders reich an K_2O und P_2O_5, dagegen arm an CaO. — Beim Vergleiche der entsprechenden Sortimente der Aprilbuche mit denen der Maibuche zeigt sich, dafs erstere mehr Reinasche enthalten als letztere; nur bei den Rinden ist das Umgekehrte zu beobachten. K_2O; MgO; P_2O_5 und SO_3 wandern vornehmlich vom April bis Mai aus den einzelnen Organen aus, um die Triebe mit Mineralstoffen zu versorgen, der CaO-Gehalt dagegen nimmt zu, und die übrigen Aschenbestandteile ändern ihre Mengen sehr wenig. Die Rinde scheint keine oder doch nur sehr wenig mineralische Reservestoffe zu enthalten. — Die Reinasche der ganzen Bäumchen nimmt vom April bis Mai um ca. 17% zu; K_2O um ca. 25%; Na_2O um ca. 22%; CaO um ca. 15%; Fe_2O_3 um ca. 23%; P_2O_5 um ca. 13% und SiO_2 um ca. 29%. Die Menge von MgO und SO_3 vermindert sich dagegen um ein Geringes. Jedenfalls geht hieraus hervor, dafs die oberirdischen Baumorgane nicht genügen, um den Trieben die erforderliche Menge von Mineralstoffen zuzuführen, sondern dafs auch aus der Wurzel, bezw. dem Boden solche zugeleitet werden. Relativ am gröfsten ist die Zufuhr an CaO u. SiO_2 aus der Wurzel, aber auch K_2O und P_2O_5 werden in grofser Menge dem Boden entnommen. CaO und SO_3 dagegen werden den Reservatstoffen der Axen entnommen. Die Unterss. Vfs. sprechen für die Annahme, dafs die fehlenden Mineralstoffe zur Entwicklung der Triebe nicht allein der Wurzel, sondern vielmehr vom April bis Mai bereits auch dem Boden entzogen werden; in welcher Menge das letztere der Fall ist, liefs sich nicht entscheiden. K_2O und P_2O_5, welche der Boden in wenig assimilierbarer Form enthält, scheinen vorzugsweise aus dem Wurzelvorrat den Trieben zugeführt zu werden. — Die Resultate der umfassenden Unterss. Vfs. stimmen mit denjenigen v. Schröder's über die Stoffwanderung beim Spitzahorn in der Frühjahrsperiode aufs beste überein. (Tharander forstliches Jahrb. **43**. 63 ff.; Sep. v. Vf. Tharand. Chem. Lab. d. Forstakademie.) Hefelmann.

Johannes Pässler, *Untersuchungen über den Futterwert der Blätter, Triebe und schwächsten Zweige verschiedener Laub- und Nadelhölzer, sowie einiger anderer Waldgewächse.* Vor zwei Jahren legte Vf. dar, welch' hohen Futterwert die aus den Trieben und dem schwächsten Reifsig bestehenden Abfälle der Eichenschälwälder besitzen, und er schlug damals vor, diese Abfälle auch an landwirtschaftliche Nutztiere zu verfüttern. Bisher werden diese Abfälle entweder als Streu in dem Walde belassen oder in manchen Gegenden sogar an Ort und Stelle verbrannt, wodurch der wertvolle N in elementarer, für Pflanzen nicht assimilierbarer Form in die Atmosphäre gejagt wird. Auf den Wert einer rationellen Futterlaubwirtschaft u. die Bedeutung der Laubfütterung während einer Futternot haben schon Anfang der 60er Jahre die Gebr. v. Berg, sowie Jos. Wesseley hingewiesen, neuerdings besonders Ramann und v. Jena, speziell für die Wildfütterung Neumeister. — Zur Untersuchung Vfs. wurden folgende Spezies verwandt: Weifsbuche (Carpinus Betulus), Rotbuche (Fagus sylvatica), Spitzahorn (Acer platanoïdes), Bergahorn (Acer Pseudoplatanus), Sommerlinde (Tilia grandiflora), Winterlinde (Tilia parviflora), Schwarzerle (Alnus glutinosa), Weifserle (Alnus incana), Bruchweide (Salix fragilis), Sahlweide (Salix caprea), Aspe (Populus tremula), Weifsbirke (Betula verrucosa), Feldrüster (Ulmus campestris), wilde Kirsche (Prunus avium), Hasel (Corylus Avellana), Stieleiche (Quercus pedunculata), Esche (Fraxinus exselsior), Eberesche (Sorbus aucuparia), schwarzer Hollunder (Sambucus nigra), roter Hollunder (Sambucus racemosa) u. Rofskastanie (Aesculus Hippocastanum).

Von je 4—6 Bäumen im Frühjahre und im Sommer wurden mehrere Zweige abgeschnitten und ohne Verlust in Blätter, Axen der Triebe und schwächste Axen bis zu 0,5 cm Unterstärke (bei Esche und Roſskastanie bis 1 cm Unterstärke) zerlegt. Bei Fiederblättern fand eine Trennung von Blättern und Blattstielen statt. In den frischen Blättern wurde sofort W. bestimmt; ebenso in den Blättern und anderen Organen, nachdem sie lufttrocken gewogen waren. Daraus lieſs sich berechnen, wie viel in 100 Tln. der Blätter, Triebe und Axen und in 100 Tln. des Reifsigs Blätter, Triebe und Axen bis zu 0,5—1 cm Unterstärke vorhanden waren, Zahlen, die als Grundlage der Berechnung der Zus. der Triebe und des Reifsigs dienten. — An die im Jahre 1891 angestellten Unterss. wurden noch solche im Sommer 1892 angeschlossen über Fichte (Picea vulgaris), Tanne (Abies alba), Kiefer (Pinus silvestris), Himbeere (Rubus idaea), Heidelbeere (Vaccinium Myrtillus) und Haidekraut (Calluna vulgaris). — Die von NEUMEISTER mit Hollunderreifsig bei Hoch- u. Rehwild ausgeführten Fütterungsversuche lieferten sehr günstige Resultate. — Die analytischen Resultate, welche in 16 Tabellen niedergelegt sind, ergeben folgende allgemeine Schlüsse: 1. *Blätter.* Der Gehalt an Rohasche schwankt bei den verschiedenen Laubarten sehr stark; besonders aschenreich sind: Sommerlinde, Winterlinde, wilde Kirsche, Feldrüster, Esche, Eberesche und beide Hollunderarten. Die Asche steigt stets vom Frühjahr zum Sommer. Die Blattstiele sind besonders reich an Mineralstoffen. — Der Gehalt an Rohproteïn ist bei jungen Blättern sehr hoch (21,13—37,86% der Trockensubstanz); am reichsten daran sind die Hollunderarten, die noch im Juli 13,10—34,7% davon enthalten. Die Blattstiele sind weit ärmer an Proteïn als die Blätter. Vom Frühjahr bis Sommer sinkt der Proteïngehalt erheblich, um 4—9%. Abgesehen von den Hollunderarten, beträgt der Proteïngehalt des Laubes 13,1—21,64%. — Der Rohfettgehalt schwankt sehr stark. — Der Rohfasergehalt schwankt im Frühjahre von 9,93—19,20%, im Sommer von 11,23—21,55%, nimmt also vom Frühjahre zum Sommer (Ende Mai bis Ende Juli) zu; ebenso auch die N-freien Extraktivstoffe. 2. *Axen der Triebe.* Für deren Zus. gilt ähnliches, wie für die Blätter. Der Aschengehalt ist im Frühjahr gröfser, als der der Blätter, sinkt aber im Sommer sehr schnell bis auf $^1/_2$ oder $^1/_3$. Im Frühjahr schwankt der Proteïngehalt von 9,95—24,68%, im Sommer von 4,37—10,26%. Der Rohfasergehalt steigt von Ende Mai bis Ende Juli um 10—20% und ist allgemein höher als bei den Blättern. Die N-freien Extraktstoffe vermindern sich mit vorschreitender Jahreszeit. 3. *Axen bis 0,5, bezw. 1 cm Unterstärke.* Bei ihnen wiegt die Rohfaser stark vor; eine Änderung der Zus. vom Frühjahr bis Sommer tritt nur in beschränktem Mafse ein. Der Aschengehalt ist weit geringer, als bei den Blättern und Trieben und steigt oder fällt etwas vom Frühjahr bis zum Sommer. Roh- und Reinproteïn vermindern sich etwas vom Frühjahr bis zum Sommer; Rohfett, Rohfaser u. N-freie Extraktstoffe scheinen keine Veränderung zu erleiden. — 4. *Ganze Triebe.* Zus. berechnet aus der Zus. der Blätter und der Axen der Triebe. Der Aschengehalt ändert sich nur sehr wenig; der Rohproteïngehalt ist im Frühjahr bedeutend, sinkt aber bis Ende Juli fast auf die Hälfte. Die Rohfettmengen schwanken unregelmäfsig; die Rohfasermengen nehmen bedeutend zu, u. die Menge der N-freien Extraktstoffe wächst nur wenig. — 5. *Reifsig.* Die Änderungen sind ähnlich wie bei den Trieben, nur sinkt der Proteïngehalt nicht so bedeutend.

Was die Nadelhölzer anlangt, so erhöhen die Triebe der Fichte und Tanne mit zunehmendem Alter ihren Aschengehalt, die Kiefer dagegen vermindert ihn. Das Rohproteïn erfährt eine stetige Abnahme, und die übrigen Bestandteile lassen Gesetzmäfsigkeiten nicht erkennen.

Vergleicht man die Zus. unserer Futtermittel (Heu und Stroh) mit der des Reifsigs der verschiedenen Laub- und Nadelbäume und Sträucher, so ergiebt sich, dafs selbst das Ende Juli gesammelte Reifsig durchschnittlich dem vorzüglichsten

Wiesen- oder Alpenheu gleichkommt. Vor allem ist das Reifsig weit reicher an Proteïn, als Waldheu oder Stroharten, und wird auch besser angenommen als diese. Ganz allgemein sollte daher das Reifsig als Futtermittel für Wild u. landwirtschaftliche Nutztiere, zumal in Zeiten der Futternot, herangezogen werden.

Im letzten Teile der Arbeit erörtert Vf. noch die Frage, in welchem Monat die Laub- und Reifsignutzung stattfinden müfste, um das nährstoffreichste und schmackhafteste und zugleich das meiste Futter zu liefern. Aus seinen Berechnungen zieht Vf. den Schlufs, dafs man zweckmäfsig die Gewinnung des Futterreifsigs in den Monat August legt. Für alle Futterreifsigarten würde die Ernte zu dieser Zeit nicht angängig sein, da z. B. Linde und Rüster gegen Ende des Sommers ziemlich stark durch Gallen beschädigt ist, und da z. B. die Rotbuchenblätter im Juli bereits völlig lederartig sind. Das Reifsig solcher Bäume wäre daher schon früher zu sammeln. — Am Schlusse der Abhandlung berichtet Vf. noch über einige günstige Resultate der Verfütterung von Hollunderreifsig an Hoch- und Rehwild. Da Hollunderarten nur forstliche Unkräuter darstellen, sind sie zur Nutzung für das Wild ganz besonders geeignet. (Tharander forstliches Jahrbuch **43**. 212—64. Tharand. Chem. Lab. der Forstakademie.) HEFELMANN.

Th. Bokorny, *Die nicht organisierten aktiven Proteïnstoffe.* Bezüglich des Begriffes „aktives Proteïn" kann auf die bekannte Hypothese O. LOEW's (O. LOEW u. TH. BOKORNY, chem. Kraftquelle) über die Entstehung und Konstitution der zum Aufbau der Zellen dienenden Eiweifsstoffe verwiesen werden. Das aktive Albumin ist nach dieser Hypothese ein sehr labiler Stoff, in dem die Labilität durch gleichzeitige Anwesenheit und Nebeneinanderlagerung von Aldehyd- und Amidgruppen bedingt wird. Bei den geringsten Eingriffen geht der labile Eiweifsstoff in einen stabilen über, indem Aldehyd- und Amidgruppen in einander eingreifen und Atomverschiebung erleiden. Vf. untersucht nun, ob dieses aktive Proteïn ein weit verbreiteter Reservenahrungsstoff sei, etwa ähnlich wie Stärke, Fett u. inaktives Eiweifs. Bei manchen Objekten läfst sich das nicht organisierte aktive Proteïn in Form glänzender Kugeln ausscheiden, wenn man 0,1%ige Lsg. von Coffeïn oder 0,5%ige Lsg. von Antipyrin auf sie einwirken läfst. Diese Ausscheidungen wurden von LOEW *Proteosomen* genannt. Die Proteosomen geben sämtliche mikrochemische Eiweifsreaktionen und sind äufserst leicht veränderlich.

Der Proteosomen bildende Eiweifsstoff findet sich nach den Unterss. des Vfs. in zahlreichen Pflanzen und Pflanzenteilen vor, oft in grofser Menge. So kommt er reichlich in den Tentakeln von Drosera vor. Die Ausscheidung desselben in glänzenden Kugeln wurde von Ch. DARWIN Aggregation genannt und als Lebensreaktion erklärt, die in abgestorbenen Zellen auf keine Weise hervorgerufen werden kann. Aufser in den Tentakeln ist bei Drosera das aktive Albumin im ganzen Blattparenchym sowie in der Epidermis der Blätter aufgespeichert, freilich in geringerer Menge als in den Tentakeln. Eine andere insektenfressende Pflanze, Nepenthes phyllamphora, zeigt ebenfalls Eiweifsspeicherung im Blatt, u. hieran reiht Vf. noch die Liste einer ganzen Anzahl beliebig herausgegriffener Pflanzen, in denen sich das aktive, nicht organisierte Eiweifs nachweisen liefs.

Das nicht organisierte aktive Proteïn ist, wie Vf. an Spirogyren nachweist, ein Reservestoff, der beim Wachstum unmittelbar zum Aufbau der Organe dient, und hieraus ergiebt sich ein Fingerzeig für die Bedeutung in anderen Fällen, wo die Verwendung nicht durch den Vers. klargelegt ist. Das Vorkommen aktiven Proteïns in der Epidermis der fleischverdauenden Pflanzen scheint ferner auf eine Beziehung zur Fermentbildung hinzuweisen. (PFLÜGER's Arch. **55**. 127—42. 28/7.) SACHSSE.

Hugo Schulz, *Der Schwefelgehalt menschlicher und tierischer Gewebe.* Zur Ausführung der Bestimmungen benutzte Vf. die von KLASON (**88**. 195) angegebene

Methode, die für den Zweck sehr vorteilhaft ist. Die Bestimmungen wurden sämtlich an getrocknetem Materiale ausgeführt. Die Organe wurden zu diesem Behufe zunächst bei 50—70°, dann bei 100° getrocknet. Darauf wurde der hart gewordene Rückstand samt dem ausgetretenen u. gleichfalls getrockneten Gewebssafte möglichst fein gepulvert u. schliefslich das Ganze bei 105—110° fertig getrocknet. Die untersuchten Organe entstammten der Leiche eines 39jährigen Mannes. Der prozentische Schwefelgehalt, bezogen auf Trockensubstanz, war folgender:

Gehirn	0,5720	Muskel	0,8608
Testikel	0,6122	Magen	0,8812
Aorta	0,6264	Leber	0,9643
Milz	0,7797	Blase	0,9803
Herz	0,7916	Jejunum	1,0321

Ein zweite Reihe von Analysen sollte die Frage entscheiden, wie sich der Schwefelgehalt des Muskelgewebes der verschiedenen Tierklassen verhält. Die Beantwortung dieser Frage ist freilich nur möglich auf Grund einer sehr bedeutenden Anzahl von Analysen, und die mitgeteilten Analysen liefern daher nur den Anfang zu der eingehenden Bearbeitung des Themas:

Kuh	0,8642	Katze	1,0112	Fuchs	1,1125
Gans	0,9212	Schwein	1,0477	Hering	1,2489
Damhirsch	0,9272	Hecht	1,0820	Möwe	1,2816
Kalb	0,9694	Hummer	1,0915	Barsch	1,3367

Die dritte Reihe der Analysen bezieht sich endlich auf die grofsen Gefäfse menschlicher Leichen, die mit verschiedenen daneben bemerkten Krankheiten zu Grunde gegangen waren:

Aorta	Vene		Aorta	Vene	
0,6767	0,6879	Lungenembolie	0,7400	0,5897	Idem. Alter Mann
0,6751	0,6166	Struma	0,5865	0,6191	Puerperalfieber
0,6264	—	Chron. Peritonitis. Ileus	0,7205	0,5768	Chron. Enteritis
0,6882	0,7291	Nephr. par. Junger Mann	0,8155	0,6909	Endarteritis deform.
			0,4497	0,2856	Lues

Eine ausgesprochene Abweichung von dem Befunde bildet die letzte Reihe (Lues). Man sieht hier bei den beiden Gefäfsen infolge konstitutioneller Syphylis eine ganz beträchtliche Verminderung des S-Gehaltes. Wenn man erwägt, welche Rolle die Schwefeltherapie gerade bei der Lues spielt, so legt das die Vermutung nahe, dafs der Schwefel bei Lues ein ausgesprochenes Hilfsmittel für das biologische Verhalten der erkrankten Organe u. des Organismus in seiner Gesamtheit darstellt. (Pflüger's Arch. **54**. 555—73. 7/7.) Sachsse.

Ad. Magnus-Levy, *Die Gröfse des respiratorischen Gaswechsels unter dem Einflusse der Nahrung.* Über diese Arbeit ist schon früher (**92**. II. 484) berichtet worden. Vf. macht jetzt vollständigere und ausführlichere Mitteilungen. (Pflüger's Arch. **55**. 1—126. 28/7. Berlin. Tierphysiolog. Inst. der landwirtschaftl. Hochschule.) Sachsse.

Leo Liebermann, *Die chemischen Vorgänge bei der Harnsekretion.* Nach den Mitteilungen des Vfs. (s. das Ref. S. 649) erhält man beim Filtrieren alkal. reagierender Salze durch das in den Nieren enthaltene Lecithalbumin ein sauer reagierendes Filtrat, u. vielleicht kann auch die Ggw. jenes sauren, nucleïnartigen Körpers in den Nieren die Entstehung eines sauren Harns aus alkal. reagierendem Blute erklären. Vf. hat

Blutserum und defibriniertes Rinder- und Hundeblut über Lecithalbumin filtriert u. dabei ebenfalls saure Filtrate erhalten, die dem Harne von Pflanzenfressern sehr ähnlich waren. Man hätte sich demnach den Vorgang der Absonderung eines sauren Harns aus der alkal. Blutflüssigkeit so vorzustellen, daſs die alkal. reagierenden Salze des Blutplasmas von den lecithalbuminhaltigen Nierenepithelzellen zers. werden, so daſs ein Teil der Basen zurückgehalten wird. Natürlich müſste alsbald eine Absättigung des sauren Zellenbestandteiles u. damit ein Durchtreten eines alkal. Harns erfolgen, wenn nicht jene salzartige Verb. im Zellkörper wieder zerlegt würde. Diese Zers. übernimmt die in den Geweben sich fortwährend bildende CO_2, wobei sich freies Lecithalbumin und Carbonate bilden, die zum gröſsten Teile mit dem Venenblute entfernt werden.

Die Frage, welche Rk. das Nierengewebe besitzt, ist nach dem Gesagten besonders wichtig. Frisches Nierengewebe findet man durchaus nicht immer sauer, sondern sogar häufiger neutral oder alkal. reagierend. Die wechselnde Rk. erklärt sich aber einfach durch die schon im lebenden Tiere mit verschiedener Intensität ablaufenden chemischen Prozesse, indem vom sauren Nierenbestandteile einmal mehr, einmal weniger Alkali gebunden oder auch bei wechselnder Intensität der Gewebsrespiration mehr oder weniger CO_2 produziert wird, welche die salzartige Verb. wieder zerlegen kann. Denn der organische Bestandteil des Nierengewebes reagiert zweifellos sauer. Wenn man Nieren frisch getöteter Tiere schnell zerhackt u. mit physiologischer Kochsalzlsg. oder auch nur mit W. auswäscht, bis die Fl. farblos abläuft, so ändert sich die Rk. des Gewebes nicht wesentlich. Wenn man aber dann das Gewebe in W. bringt und CO_2 einleitet, so wird seine Rk. je nach der Dauer der Berührung mit CO_2 schwächer oder stärker sauer. Ebenso verhält es sich nach Behandlung mit salzsäurehaltigem A. Das durch Behandlung mit CO_2 oder mit verd. HCl sauer gewordene Nierengewebe verhält sich nach dem Auswaschen dieser Säuren dem Blutserum und defibrinierten Blute gegenüber so wie das Lecithalbumin, d. h. diese Fll. werden sauer, wenn sie mit dem Nierengewebe in Berührung kommen.

Die Unters. des Nierengewebes u. d. Mikr. bestätigte die Auffassung des Vfs. Es folgte daraus, daſs gewisse Zellbestandteile durch Alkali, bezw. alkal. reagierende Salze so verändert werden, daſs sie sich mit Färbemitteln basischen Charakters nicht mehr färben, was nur in der Aufnahme von Alkali beruhen kann, denn wird dasselbe durch eine Säure entfernt, so tritt wieder lebhafte Färbung ein. Der Umstand, daſs mit Säure behandelte Schnitte in der Regel eine lebhaftere Färbung zeigen, als mit Säuren nicht behandelte, läſst darauf schlieſsen, daſs die saure Substanz der Nierenzellen schon eine gewisse Menge Alkali gebunden enthält. Vf. hat ferner Durchströmungsversuche an Nieren mit Na_2HPO_4-Lsgg. angestellt, wobei sich ergab, daſs gewöhnlich schon die ersten aus dem Ureter austretenden Tropfen sauer oder amphoter reagierten. Nach etwa $^1/_4$ Stunde, wenn 10—12 Tropfen ausgetreten waren, hörte die saure Rk. auf und ging in die alkal. über.

Nach Ansicht des Vfs. ist es zweifellos, daſs die saure Rk. des Harns, zum Teil wenigstens, von der Zerlegung der alkal. Salze des Blutplasmas durch den sauren Bestandteil der Zellen (Lecithalbumin) herrührt, welchen die Fl. auf ihrem Wege von den Blutgefäſsen in die Harnkanälchen passiert. (PFLÜGER's Arch. **54**. 585—606. 7/7.)

SACHSSE.

E. Salkowski, *Die Harngärung und der Nachweis der Kohlehydrate im Harne.* Die Abhandlung enthält eine Entgegnung an BAUMANN u. richtet sich gegen dessen „zur Abwehr" betitelte Mitteilung (**93**. I. 504), durch die BAUMANN auf die Einwürfe antwortete, die SALKOWSKI seinerzeit (**92**. II. 852) einigen aus dem BAUMANN'schen Laboratorium hervorgegangenen Arbeiten gemacht hat. (PFLÜGER's Arch. **54**. 607—14. 7/7.)

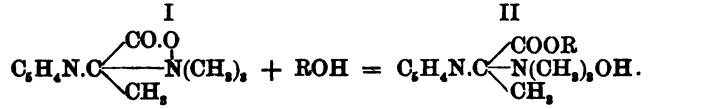
SACHSSE.

J. v. Mering, *Über die Funktion des Magens.* Die in Gemeinschaft mit ALDEHOFF und HAPPEL angestellten Verss. führten zu nachstehenden Ergebnissen: Die Überführung des Mageninhaltes in den Darm erfolgt in Intervallen durch rhythmisches Öffnen u. Schliefsen des Pylorus. Fl. verläfst den Magen schneller, als feste Nahrung, der leere Magen resorbiert kein W. Von Sodawasser wird im Magen kein W., wohl aber CO_2 in reichlicher Menge resorbiert. Alkohol wird vom Magen in hohem Mafse, Zucker (Glykose, Milchzucker, Rohrzucker, Maltose) in wässeriger Lösung in mäfsiger Menge in alkoholischer Lösung in etwas gröfserer Menge resorbiert. Dextrin, sowie Pepton werden gleichfalls vom Magen aus resorbiert, aber in geringerer Menge als Zucker. Die Menge der resorbierten Substanz wächst mit der Konzentration der Lsg. Mit der Resorption der eben genannten Substanzen geht Hand in Hand eine mehr oder weniger lebhafte Ausscheidung von W. in den Magen, die im allgemeinen um so erheblicher ist, je gröfser die Menge der resorbierten Substanz ist. Es erfolgt reichliche Ausscheidung von W. in den Magen auch dann, wenn keine Salzsäure sich im Magen nachweisen läfst. Die Resorption im Magen erinnert in mancher Beziehung — im Gegensatz zu der Resorption im Darm — an den physikalischen Vorgang der Diffusion. Bei Magendilatation infolge von Pylorusstenose sind alkoh. Getränke zu verbieten. Empfehlenswert ist die Zufuhr konz. Nährstoffe mit nachfolgender Magenausspülung. (Therap. Monatsh. **7**. 201—4. Halle.)

PROSKAUER.

C. Eijkman, *Der Stoffwechsel der Tropenbewohner.* Vf. hat sich mit Unterss. über den Gesamtstoffverbrauch beschäftigt, hauptsächlich mit der Absicht, den etwaigen Einfluſs des Tropenklimas auf den Stoffwechsel und die Wärmeproduktion kennen zu lernen. Was den Eiweifsverbrauch anlangt, so bestätigt sich durch die Unters. das Ergebnis früherer Versuche, wonach sich eine durch das heifse Klima bedingte Herabsetzung des N-Umsatzes nicht mit Bestimmtheit nachweisen läfst. Eine regulatorische Herabsetzung der Wärmebildung, bezw. des Stoffverbrauchs läfst sich bei dem leichtere Arbeit leistenden europäischen Tropenbewohner nicht nachweisen, und auch für die zweite Arbeitskategorie (mittlere Arbeit) scheint ähnliches angenommen werden zu dürfen. (VIRCHOW's Arch. **133**. 105—46. 5/7.) SACHSSE.

Antonio Curci, *Einwirkung des Pilokarpins auf den Organismus.* Das Pilokarpin hat die Formel I, und diese atomistische Konstitution steht nach der vom Vf. mehrfach ausgesprochenen Theorie in keiner Beziehung zu der in Hypersekretion, Konvulsion und Paralyse bestehenden Wirkung des Pilokarpins auf den Organismus. Nur die Paralyse läfst sich auf Rechnung der Verb. im ganzen als eines quaternären Ammoniums setzen. Es ist daher von Wichtigkeit, eine Erklärung zu finden, von welchen Atomgruppen die Erscheinungen der Hypersekretion und Konvulsion abhängen. Man weifs, dafs das Phenol- u. Oximhydroxyl die hauptsächlichen Gruppen sind, die durch ihren Wasserstoff die Hypersekretion u. die Konvulsion hervorrufen. Obwohl das Pilokarpin keine solchen Hydroxylgruppen enthält, so ist es doch nicht unmöglich, dafs es im Organismus dahingehende Umwandlungen erfährt, indem es mit den Basen des Organismus in ein Pilokarpinat (II) übergeht:



Vf. weist nun durch Verss. an Hunden nach, dafs diese Umwandlung stattfindet, und dafs man in dem Harne der Tiere teils freies Pilokarpin, teils dasselbe in Form von Pilokarpinat findet. (Annali Chim. Farm. **18**. 3—8. Juli. Catania.)

SACHSSE.

Antonio Curci, *Einwirkung des Mesitylens auf den Organismus.* Das Mesitylen ist nicht sehr wirksam, hat aber eine lähmende Wirkung. Das Mesitylen wirkt wie die anderen KW-stoffe, wobei die Wirkung von Benzol zum Toluol, Xylol u. Mesitylen, d. h. in dem Maſse, wie die substituierenden CH_3-Gruppen zunehmen, abnimmt. Das Mesitylen verwandelt sich im Organismus zum gröſsten Teile in Mesitylensäure, zum kleineren Teil in Mesitol, das dann weiter in Oxymesitylensäure übergeht. Diese drei Produkte finden sich im Harne. (Annali Chim. Farm. **18**. 8—12. Juli. Catania.) SACHSSE.

Orazio Modica, *Einwirkung des Äsculins auf den Organismus.* Das Äsculin und Äsculetin sind ohne Einw. Das Äsculin spaltet sich im Organismus in Glykose und Äsculetin, das sich in Äsculetinsäure verwandelt. Durch den Harn wird eine sehr geringe Menge Äsculin unzersetzt ausgeschieden, der Rest als freie oder mit Basen verbundene Äsculetinsäure. (Annali Chim. Farm. **18**. 12—19. Juli. Catania.) SACHSSE.

H. Buchner, *Weitere Untersuchungen über die bakterienfeindlichen und globuliciden Wirkungen des Blutserums.* Vf. beginnt mit einer Zusammenstellung der Arbeiten anderer Autoren über die Serumwirkung seit 1890. Vfs. eigene Versuche führten zu den folgenden Ergebnissen. Die bakterienfeindliche Aktion hängt bei gleicher Serum- und Bakterienart ab von der Serummenge, welche mit einer bestimmten Bakterienzahl in Kontakt gerät. Die Bakterien sind durch ihre Lebensfähigkeit im stande, die aktiven Stoffe des Serums zu zerstören. Die globulicide Wirkung des Blutserums erstreckt sich nicht nur auf andersartige Blutkörperchen, sondern auch auf fremde Leukocyten. Bei der globuliciden Aktion sind ebenfalls quantitative Verhältnisse maſsgebend. Beide, die globulicide und bakterienfeindliche Wirkung des Blutserums werden in übereinstimmender Weise durch Licht, Wärme und Anwesenheit von Sauerstoff herabgemindert, bezw. aufgehoben. Hunde- und Kaninchenserum zerstören bei länger dauerndem Kontakt gegenseitig ihre globulicide und bakterienfeindliche Wirkung. Ausfällung von Eiweiſskörpern aus dem Serum u. Wiederauflösen der getrockneten Substanz mit fortdauernder Aktivität ist möglich. Eine Isolierung der aktiven Stoffe aber ist bisher auf diesem Wege nicht zu erreichen. Die globuliciden und bakterienfeindlichen Wirkungen des Blutserums sind durchaus spezifischer Natur, abhängig von der Art des blut-, resp. serumliefernden Tieres und von der Bakterienart. (Arch. Hyg. **17**. (Jubelband) 112—37. München.) PROSK.

H. Buchner, *Über den Einfluſs der Neutralsalze auf Serumalexine, Enzyme, Toxalbumine, Blutkörperchen und Milzbrandsporen.* Diese Arbeit enthält eine ausführliche Mitteilung der auf S. 544 bereits referierten Verss. des Vfs. Im einzelnen erstreckten sich — was wir zur Ergänzung des Referates noch hinzufügen — die Verss. 1. auf die Aufhebung der Aktivität des Serums durch Wasserzusatz, Wiederherstellung durch NaCl und Bedeutung der Salze für die Serumwirkung; 2. auf die Steigerung der Alexinwirkung durch Ammoniumsalze; 3. auf die Resistenzerhöhung der Alexine gegen Erwärmung bei Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$; 4. auf den Einfluſs der relativen Konzentration der Serumbestandteile und Salze auf das Verhalten der Alexine; 5. auf die verschiedene Anziehung der Salze zum W. in Beziehung zu ihrem Einfluſs auf die Alexine; 6. auf die Resistenzerhöhung von Enzymen und Toxalbuminen durch Anwesenheit von Salzen; 7. Widerstandserhöhung von Blutkörperchen u. Milzbrandsporen bei Ggw. von Salzen. 8. Erhöhte Resistenz der Serumalexine, Enzyme und Toxalbumine im trockenen Zustande. (Arch. Hyg. **17**. (Jubelband) 138—78. München.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Sergius Boubnoff, *Zur Beleuchtungsfrage. Photometrische Tageslichtmessungen in Wohnräumen.* Vf. hat in den Zimmern seiner eigenen Wohnung photometrische Messungen ausgeführt. Er fand, dafs die Helligkeit des „Mittelplatzes" in einem jeden der untersuchten Räume keine konstante Gröfse war. Es nahm im Gegenteil die Beleuchtungsintensität dieses Platzes fortwährend höchst veränderliche Werte an. Der Helligkeitswechsel am Mittelplatze des Zimmers geschieht während des Tages sprungweise, bald eine Steigerung in der Intensität, bald eine Abschwächung derselben darbietend. Verfasser führt diese Schwankungen hauptsächlich auf den Einfluſs mehr oder minder auffälliger atmosphärischer Bedingungen, welche die Absorption des Lichtes begünstigen, aber keineswegs auf den Sonnenstand zurück. Die gröfsten Unterschiede zeigen die Messungen bei unbewölktem Himmel; dieselben waren aber auch bei bewölktem Himmel in einem nach SW. gelegenen Raume gröfser, als in dem nach NO. gelegenen. Vf. glaubt aus seinen Verss. schliefsen zu müssen, dafs ersterer Raum im Laufe des Tages stärker beleuchtet ist, als derjenige, dessen Fenster nach NO. liegen. Für die Beleuchtungsintensität kommt es weniger auf die Fensterfläche an, als auf die Lage der Fenster nach einer Himmelsrichtung. Mit zunehmendem Abstande des Platzes von der Fenstermauer und der Entfernung desselben in die Tiefe des Zimmers nimmt die Beleuchtungsintensität ziemlich scharf ab. Ganz gleich fällt das Resultat in horizontaler Richtung aus. Ebenso wurde eine Abnahme der Beleuchtungsintensität in der Mitte eines jeden der Versuchsräume im Zusammenhange mit der verdeckten Glasfläche der Fenster konstatiert. (Diesen Satz hätte Vf. wohl nicht erst durch Experimente zu erhärten brauchen!) Bei einer gewissen Gröfse der Fensterfläche und bei freier Lage der Gebäude ergab sich kein Unterschied in der durchschnittlichen Helligkeit im Zimmer, gleichviel ob die oberen oder die unteren Fensterhälften verdeckt sind. Die Höhe der Fenster über dem Fufsboden spielt keine hervorragende Rolle, von weit gröfserer Bedeutung ist die Verkleinerung der Fensterglasfläche selbst. Vf. hält die Forderung des Verhältnisses der Fensterfläche zur Fufsbodenfläche eines Schulzimmers wie 1 : 5, bezw. 6 für eine einseitige. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 49—83. Hyg. Inst. Moskau.) PROSKAUER.

H. Buchner, *Über den Einfluſs des Lichtes auf Bakterien und über die Selbstreinigung der Flüsse.* Vf. hat seine (**92**. II. 224. 619) bereits veröffentlichten Verss. erweitert u. auf die im Wasser verteilten Bakterien ausgedehnt. In Betracht kamen Choleravibrionen, Bac. pyocyaneus und Typhusbacillen. Der bakterienvernichtende Einfluſs des Lichtes erstreckte sich bis zur Wassertiefe von 1,6 m u. war ebenso stark, wie derjenige aufserhalb des W. Selbst bei 2,6 m war noch ein Unterschied zwischen belichteten und beschatteten Keimen vorhanden, bei 3,1 m Tiefe war dieser Unterschied nur eben noch wahrnehmbar. Auch beim fliefsenden W. macht sich der Einfluſs des Belichtung bemerkbar, denn die in der Nacht entnommenen Proben von Fluſsw. waren bakterienreicher, ebenso die um 9 Uhr vormittags geschöpften, als die um 4 Uhr nachmittags untersuchten. Vf. zweifelt also nicht mehr an dem Einfluſs des Lichtes auf die Selbstreinigung der Flüsse, d. h. auf die Keimabnahme. Direktes Sonnenlicht, namentlich im Sommer, bei Hochstand der Sonne besitzt sogar einen gewaltigen desinfizierenden Einfluſs auf die im W. schwebenden Keime; aber auch diffuses Tageslicht wirkt bei längerer Dauer sehr nachteilig auf dieselben. Gegenüber den anderweitigen Faktoren, die bei der Selbstreinigung der Flüsse beteiligt sind, muſs die Wirkung des Lichtes mit Rücksicht auf die hygienisch hauptsächlich in Betracht kommenden Bakterienarten als die allgemeinste und entscheidende betrachtet werden. Im September und dann wieder im November 1892 hatte sich Vf. durch wiederholte Verss.

davon überzeugt, daſs auch bei tieferem Sonnenstand die Wirkung des diffusen Tageslichtes innerhalb 5 Stunden genügte, um bei Typhusbacillen, beim Pyocyaneus und Bakt. coli Tötung zu bewirken.

Auch das elektrische Bogenlicht war nach Verss. von MINCK im stande, bei achtstündiger Einw. die in Agarplatten suspendierten Keime zu vernichten. Von den einfachen Spektrumfarben waren die im Bereiche des Ultrarot, Rot, Orange und des Ultraviolett liegenden Strahlen auf Typhusbacillen indifferent, während der hellste Teil des Spektrums, Grün, Blau und teilweise Violett, wachstumshemmende und tötende Einw. auf die ausgesäeten Bakterien äuſserte. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 719—204. München.) PROSKAUER.

F. Erismann, *Über die Bedeutung des Raumwinkels zur Beurteilung der Helligkeit in Schulzimmern.* Vf. teilt seine in den Moskauer Schulen angestellten Messungen mit dem WEBER'schen Raumwinkelmesser mit. Die Resultate sind teils in Tabellen wiedergegeben, teils in Kurven vorgeführt. Er zeigt, daſs die Lichtintensität eines und desselben Quadratgrades je nach der Tageszeit eine sehr verschiedene sein kann, und zwar macht sich der Unterschied namentlich an den Fernplätzen bemerkbar. Will man den Raumwinkel bis zu einem gewissen Grade als Maſs der Beleuchtungsgüte eines Platzes gelten lassen, so bedarf doch die in der Deutschen Fachlitteratur allgemein angenommene Norm von 50 Quadratgraden, als Minimum desselben, in vielen Fällen einer wesentlichen Korrektion, u. kann diese Norm keine absolute u. allgemeine Bedeutung beanspruchen. Aus der Zusammenstellung der Beobachtungen von H. COHN in den Breslauer Schulen und derjenigen des Vfs. ergiebt sich der Schluſs, daſs die Forderungen an den Raumwinkel um so höher gestellt werden müssen, je ungünstiger die Beleuchtungsverhältnisse des betreffenden Gebäudes sind. Die Bestimmung des Raumwinkels hat nur dann einen Wert, wenn gleichzeitig mit derselben die photometrische Beobachtung ausgeführt wird. Die an den Raumwinkel zu stellenden Forderungen müssen verschieden sein, je nach der mehr oder weniger freien Lage des betreffenden Gebäudes u. überhaupt je nach den für die Lichtreflexion im Inneren der Räume bestehenden Verhältnissen.

Bei gleichmäſsig grauer Bewölkung und vollständiger Abwesenheit von Sonnenblicken schwankte die Himmelshelligkeit zwischen 590—867 Meter-Kerzen (MK); bei heller ungleichmäſsiger Bewölkung betrug dieselbe 1485—1529 MK. Der blaue Himmel dagegen zeigte nur 590—613 MK. Am gröſsten ist also die Helligkeit des mit nicht allzu dichten, weiſsen Wolken überzogenen Himmels, namentlich wenn dieselben die in dem der Unters. unterliegenden Himmelsabschnitte befindliche Sonne verdecken. (Arch. Hyg. **17**. (Jubelband) 205—33. Hyg. Inst. Moskau.) PROSK.

A. Hebebrand, *Die Veränderungen des Brotes beim Schimmeln.* Vf. vergleicht die Zus. von Brot im frischen Zustande mit der Zus. desselben Brotes im verschimmelten Zustande. Dabei ergiebt sich, daſs in erster Linie die Kohlehydrate verschwinden, indem sie ihrer Hauptmenge nach in CO_2 und H_2O übergehen, zum kleinen Teil auch als Material zur Neubildung von Fett u. Rohfaser dienen. Durch diese Zers. der Kohlehydrate tritt eine prozentische Erhöhung des Proteïns ein, das indes nicht unverändert bleibt, sondern zum Teil in Amide übergeht. Auf dem verschimmelten Brote gelangten hauptsächlich Penicillium glaucum und Mucor mucedo zur Entwicklung. Da bekanntlich die einzelnen Schimmelarten eine verschiedene Wirkung auf das Substrat äuſsern, so erschien es angebracht, auch mit der Reinkultur eines Schimmelpilzes zu arbeiten. Vf. benutzte dazu Penicillium glaucum u. bestimmte gleichzeitig die Menge der entwickelten CO_2. Durchschnittlich wurden in diesem vom 3. bis 23. Juni dauernden Versuch pro Stunde 21,5 mg CO_2 gebildet. Alkohol trat nicht auf, nur Spuren flüchtiger Säuren. Der durch das Schimmeln

verursachte Substanzverlust betrug 18,69%. Die Analyse des verschimmelten und desselben reinen, nicht verschimmelten Brotes ergab folgendes:

	Reines Brot		Verschimmeltes Brot	
	frisch	trocken	frisch	trocken
Wasser	40,43	—	40,43	—
Rohprotein	7,11	11,94	7,00	17,13
Maltose	0,92	1,54	0,20	0,50
Dextrin	4,78	8,02	4,85	11,86
Stärke	45,72	76,75	25,98	63,52
Fett	0,15	0,26	0,86	2,11
Reinasche	0,86	1,44	0,99	2,41
Rohfaser	0,03	0,05	1,01	2,47
	100,00	100,00	81,32	100,00

(Landw. Vers.-Stat. **42**. 421—27. 2/9.) SACHSSE.

Fayel, *Über den Wert der gekochten Milch.* Vf. hält es nicht für gut, Kindern nur abgekochte Milch zu geben; denn erstens sei diese gesundheitsschädlich und zweitens nicht keimfrei. Nach seinen Verss. wird der Tuberkelbacillus erst bei 110 bis 115° abgetötet. Beim Abkochen unter gewöhnlichem Druck erreicht man aber nur 98—100°. Kocht man die Milch im Autoklaven 5 Minuten bei 115°, so steigt D. der Milch z. B. von 1,027 auf 1,042 (?), während die Rahmmenge erheblich sinkt. Verschliefst man eine Flasche mit Milch mit einem Wattepfropf u. erhitzt die Milch zum Kochen, so steigt die Milch nicht über und befeuchtet den Wattepfropf nicht, da der innere Druck ein Übersteigen verhindert. Milch von tuberkulösen Kühen schadet Kindern unter 6 Monaten erfahrungsgemäfs nicht. Die grofse Sterblichkeit der Kinder dieses Lebensalters ist vielmehr auf Darmentzündungen zurückzuführen, welche infolge der Ernährung mit schwer verdaulicher gekochter Milch leichter eintreten. (Die Ansichten Vfs. dürften kaum Anklang finden. D. Ref.) (Rev. intern. falsific. **6**. 213—14.) HEFELMANN.

E. Wrampelmeyer, *Der Lecithingehalt der Butter.* Vf. hat den Lecithingehalt der Butter u. des Margarins bestimmt, in der Hoffnung, dadurch ein Unterscheidungsmittel zwischen beiden zu erhalten. Diese Hoffnung ging zwar nicht in Erfüllung, die gemachten Bestimmungen haben aber insofern einen Wert, als sie die vorhandenen Angaben über den Lecithingehalt der Butter ergänzen und modifizieren. Die Bestimmungen wurden im filtrierten Fette vorgenommen. Margarine lieferte gar keine oder nur schwache Spuren Phosphorsäure, Butter wies einen geringen, aber sehr schwankenden P_2O_5-Gehalt auf. Im Mittel fand Vf. den Lecithingehalt, indem er den gefundenen P_2O_5-Gehalt vollständig als Lecithin berechnete, zu 0,017%, während BEILSTEIN denselben nach SCHMIDT-MÜLHEIM zu 0,15—0,17% angiebt. (Landw. Vers.-Stat. **42**. 437—38. 2/9. Wageningen.) SACHSSE.

Fälschungen *in Frankreich.* Es werden aus verschiedenen Gegenden Frankreichs Fälle von *Milchfälschungen* mitgeteilt, die zur gerichtlichen Verurteilung des Fälschers führten. In allen diesen Fällen handelt es sich um mehr oder weniger stark mit W. gestreckte Milch. (Rev. intern. falsific. **6**. 201—2.) HEFELMANN.

G. Ambühl, *Fälschungen in der Schweiz* (1892er Jahresber. d. Cantonslabor. in St. Gallen). Am 1. Oktober 1892 ist ein kantonales Nahrungsmittelgesetz in Kraft getreten, von dem sich Vf. eine gute Wirkung verspricht. — *Milch* zeigte die bekannten Verfälschungen. — *Butter* enthielt 25—75% Margarine. *Margarine*, die nach dem alten Kantonsreglement wenigstens 25% Naturbutter enthalten sollte, zeigte

in einigen Fällen nur 15% Naturbutter. Nach dem neuen Gesetz darf man als „Kunstbutter" jede der Naturbutter hinsichtlich der Farbe und Konsistenz ähnliche Fettmischung feilbieten, soweit diese nur nicht gesundheitsschädlich ist. Fette, welche als Nährfette dienen können, aber äufserlich keine Ähnlichkeit mit der Naturbutter zeigen, müssen die Bezeichnung „Speisefett" tragen. — Naturbutter war durch direkte Belichtung weifs u. talgig geworden; flüssige Butter war mit Schmalzöl verfälscht. — *Schweineschmalz.* Amerikanisches, häufig mit W. und Baumwollsamenöl verfälschtes Schweineschmalz wird von den amerikanischen Importeuren unter dem Namen „Speisefett" verkauft, um einer Bestrafung aus dem Wege zu gehen, im Kleinhandel dagegen als „Schweineschmalz" feilgeboten. — *Wurst* war mit 4% Mehl u. 3% Stärke verfälscht. In Appenzell verstarben mehrere Personen infolge Genusses von stark verdorbener Wurst. — *Fleischkonserven* aus Amerika enthielten mehr Fett, als solche aus Rohrschach bei gleichem Eiweifsgehalt; sie waren stark gesalzen und enthielten wenig KNO_3. — *Geröstetes Mehl* erwies sich als geeignetes Armeenahrungsmittel. — *Maismehl*, das Backwaren einen unangenehmen Geschmack erteilt hatte, zeigte aufgequollene und zerrissene Stärkezellen u. stammte aus feuchtem, gekeimtem Mais. — *Kolonialwaren. Schokolade* war mit Mehl und Stärke verfälscht. Zusatzmittel für Schokolade bestanden teils aus gebranntem Malz, teils aus Sago. — Gemahlener *Zucker* enthielt 23% Kreide. — *Würste* waren mit Bombay-Macis gefärbt. — *„Nikotinfreie" Cigarren* enthielten 2,13% Nikotin. — *Weine* waren gallisiert und petiotisiert, aus Rosinen bereitet, falsch deklariert, künstlich gefärbt, zu stark gegipst u. zu stark geschwefelt, verdorben und zeigten Essigstich. Ungarische Süfs- und Medizinalweine waren häufig zu beanstanden wegen schlechter Beschaffenheit u. wegen Verfälschung. — *Biere* waren hefetrübe und zu stark geschwefelt. — *Fruchtmoste*, die nach der Kantonsverordnung mindestens 3% A. enthalten sollen, zeigten nur 2,2% A. — *Maisfuttermehl* aus Italien war mit 27% Mineralsubstanzen beschwert. — *Pulver für trächtige Kühe* ergab sich als $Na_2B_4O_7$. — *Gefärbte Taschentücher*, die nach Indien exportiert worden waren, wurden von dort aus zurückgesandt, weil sie infolge der beschwerenden, $MgCl_2$-haltigen Appretur („Gloy" genannt) stets feucht blieben. — *Seide* war mit Baumwolle verfälscht. — Eine *Wachslösung*, die man in Irland zur Appretur eines „Tüchli" genannten Stoffes benutzt, bestand aus weifsem Wachs und K_2CO_3, während man in der Schweiz eine Emulsion von gelbem Wachs und NH_3 benutzt. — *„Schwefelfreie" Zündhölzer* enthielten mehr P als gewöhnliche. — *Petroleum* entflammte schon bei 27°, während in St. Gallen als niedrigster Entflammungspunkt 40° gilt. (Rev. intern. falsific. **6**. 203—6. St. Gallen. Kantons-Labor.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

E. Keith, *Zur modernen Büchermacherei.* Eine sehr scharfe Kritik eines von M. v. SCHMIDT verfafsten Werkchens: *„Anleitung zur Ausführung agrikulturchemischer Analysen*, zum Gebrauche für landwirtschaftliche Lehranstalten". (Landw. Vers.-Stat. **42**. 429—36. 2/9.) SACHSSE.

M. Carey Lea, *Über die Natur gewisser Lösungen und über eine neue Methode zur Untersuchung derselben.* Zum *Nachweis freier Schwefelsäure* eignet sich eine Lösung von *Jodchinin*, welche aus Herapathit durch Einw. von Bariumcarbonat aus Barythydrat erhalten wird. *Herapathit* wird am besten dargest., indem man 100 ccm 95%igen A. 5 g Chininsulfat, 40 ccm 50%ige Essigsäure und 7 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 10) mischt, auf dem Wasserbad erwärmt und unter Umrühren 20 ccm 10%ige Jodlsg. zufügt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert, mit 70%igem A. gewaschen u. zwischen Fliefspapier getrocknet. Zur Darst. des Reagens

auf freie H_2SO_4 giebt man in ein Becherglas Bariumcarbonat, bedeckt dies mit 70%igem A. und fügt krystallisierten Herapathit hinzu, der sich mit weingelber Farbe löst. Beim Abdampfen in Abwesenheit von freier H_2SO_4 entsteht ein bernsteinfarbiger Firnis, der nicht die geringste Krystallisation zeigt. Ist aber nur wenig mehr als eine Spur freier H_2SO_4 in einer Lsg. enthalten, so entsteht bei Zusatz derselben zu der Lösung des Jodchinins sofort ein schwarzer Nd. von Jodchininsulfat, 4 Ch, $3H_2SO_4$, 2HJ, J_4. Ist weniger H_2SO_4 in Lsg., so entsteht der schwarze Nd. nicht sofort, sondern beim Eindampfen des A. Man kann so noch $^1/_{88}$ mg H_2SO_4 mit Sicherheit nachweisen.

Der Vf. glaubt, daſs sich mit Hilfe dieses Reagens entscheiden lasse, ob in der Lsg. irgend eines Sulfates freie H_2SO_4 zugegen sei. Die *Sulfate* von Alkalien von Mg, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Mn, Tl, ferner die Sulfate von Morphin, Chinin, Strychnin u. Brucin gaben die Rk. nicht, wohl aber Ferrosulfat, auch wenn durch einen groſsen Überschuſs von Kalilauge ein beträchtlicher Teil des Oxyds ausgefällt worden war. Auch die Doppelsalze von Ferrosulfat mit Ammonium- und Magnesiumsulfat gaben die Rk. auf freie H_2SO_4. Berylliumsulfat giebt die Rk. und ebenso die *Sequisulfate* von Cr, Al und Fe. Alle Alaune gaben die Rk. mit Ausnahme von Chromkaliumalaun. Die geringste Menge von freier Säure, die zu Alkalisulfaten gesetzt wird, giebt die Rk., und der Vf. folgert daraus, daſs *saure Salze* in Lsgg. stark oder vollständig hydrolytisch dissociiert sind. (Z. anorg. Ch. **4**. 440—50. 15/5.) Bodl.

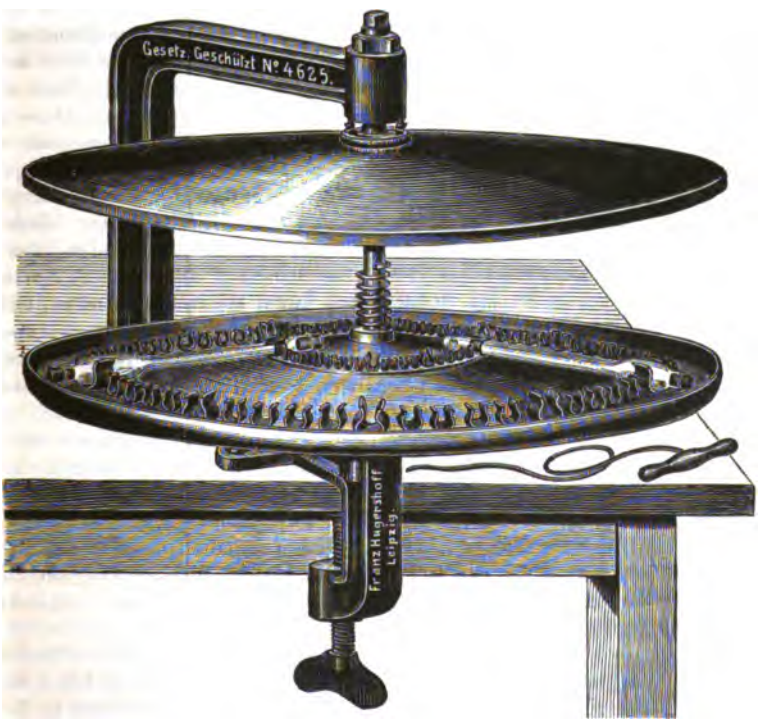


Fig. 66.

N. Gerber, *Acidbutyrometrie*. Dies Verfahren zur Unters. der Milch und aller Molkereiprodukte (**93**. 1. 233) hat sich in der Praxis vorzüglich bewährt. Der dazu dienende Apparat, die *Butyrozentrifuge* (Fig. 66), ist wesentlich verbessert. Das

Prinzip der Methode ist a. a. O. beschrieben. Die Fettausscheidung geschieht ohne Kochen, Verseifen etc. und unter nur einmaliger Schleuderung. Zur Erreichung einer wirklich praktischen und dabei doch sehr genauen Fettbestimmungsmethode haben dem Vf. auf Grund einer langjährigen Erfahrung folgende Punkte zur Richtschnur gedient:

1. Die unbedingte Zuverlässigkeit und Gleichmäfsigkeit der Fettbestimmungen irgend einer Milch (selbst mit Chemikalien präservierter), unter den verschiedensten Verhältnissen und nicht von Zufälligkeiten abhängend, wie hie und da bei der alten Butyrometrie oder SOXHLET's areometr. Probe etc. Des Vfs. Methode ist auf 0,05% genau, so dafs danach die Milchbezahlung nach Fettgehalt mit aller Zuversicht eingeführt werden kann. — 2. Die Resultate sollen unter sich und mit denen der gewichtsanalytischen Methoden verglichen im Mittel Differenzen von $\pm$ 0,1—0,15% nicht überschreiten. — 3. Die Methode soll so gestaltet sein, dafs mit dem gleichen Instrument und den gleichen Reagenzien alle auf dem Gebiete des Molkereiwesens vorkommenden Fettbestimmungen vorgenommen werden können. — 4. Die Fettabscheidung soll sehr schnell und scharf, sowie ohne vorhergehendes Kochen oder andere mehr oder weniger weitläufige oder sogar unangenehme Prozeduren (DE LAVAL, SOXHLET, THÖRNER, BABCOCK, LINDSTRÖM etc. vor sich gehen. Das ängstliche Einhalten engbegrenzter Wärmegrade oder die Zeitdauer, wie bei den Kochmethoden u. SOXHLET, soll vermieden werden, sei es bei der Präparation der Proben, wie bei der Ablesung der Resultate. — 5. Die Fettablesung mufs von jedermann mit nur wenig Übung leicht, sicher u. ohne Vergröfserungsgläser oder Zirkel direkt auf wenigstens $^1/_2$ Grad = 0,05% Fett genau geschehen können. Auch ohne Tabellen oder weitläufige Rechnungen. Das Instrument mufs dabei so konstruiert sein, dafs die Fettschicht im Skalateil festgehalten werden kann und nicht während des Ablesens stetig sinkt, wie bei anderen Methoden (DE LAVAL, THÖRNER etc.), wodurch dasselbe wesentlich und zeitraubend gestört wird. Dabei dürfen auch keine Pfropfen oder Luftblasen in der Fettschicht, wie zuweilen beim Laktokrit etc. die Ablesung störend beeinflussen. — 6. Nicht die Ausscheidung von Ölen, sondern Lagg. derselben erlauben allein eine schön klare und scharf lichtbrechende Ausscheidung des Fettgehaltes, so dafs auch bei künstlichem Licht mit Sicherheit abgelesen werden kann. — 7. Der Fettgehalt soll auch nach längerer Zeit durch einfaches Einstellen, Schmelzen in h. W. und Schleudern wieder exakt vorgewiesen werden können, was speziell in gerichtlichen Fällen oder bei Milchbezahlungen nach Fettgehalt von Wert sein kann. — 8. Vermeidung des feuergefährlichen Äthers, so dafs auch bei Licht Massenuntersuchungen vorgenommen werden können. — 9. Möglichst wenig Verbrauch an Milch und Reagenzien, und letztere möglichst billig. — 10. Die Präparation und Unters. mufs im Untersuchungsinstrumente selbst vorgenommen werden, wodurch das lästige Umgiefsen von Säuremilch wie bei DE LAVAL's Laktokrit umgangen wird, was ganz wesentliche Vorzüge und gröfsere Genauigkeit, resp. Sicherheit der Resultate in sich schliefst. — 11. Sämtliche Prozeduren sollen von jedermann, ohne chemische Kenntnisse, grofse Vorbereitungen oder gar besondere Geschicklichkeit (wie bei SOXHLET, THÖRNER, DE LAVAL's Laktokrit) vorgenommen werden können. — 12. Die Prüfungsinstrumente (Butyrometer) seien so konstruiert, dafs sie leicht und rasch gefüllt u. ebenso gut entleert werden können. Auch müssen sie sich leicht und gut reinigen lassen. Dann möglichst solide Glaskonstruktion, weil Metalle allzu leicht von kons. Säuren angegriffen werden (Laktokrit). — 13. Die Zentrifugierung soll in 2—3 Min. u. auf einen Schlag bewerkstelligt sein. Dabei sollen nur Handzentrifugen Massenunterss. bewältigen können. Die Konstruktionen seien aber bei aller notwendigen Solidität einfach und billig, wodurch die Zentrifugalfettbestimmungsmethoden allein überall zugänglich gemacht werden können.

Diese Anforderungen sind in dem verbesserten Apparate erfüllt.

Als Hilfsapparate werden beigegeben: 1. richtige auf sechs Punkten justierte Butyrometer, a. einseitig offene für flüssige Produkte (Fig. 67a), b. beiderseitig offene (Fig. 68 und Fig. 67b), nebst Einsätzen (Fig. 69) für feste Produkte und Rahm. Diese Butyrometer enthalten doppelt soviel Inhalt wie die kleinen einseitig offenen, wozu entsprechend gröfsere Pipetten à $10^1/_2$, 10 und 1 ccm mitgegeben werden. — 2. Auslaufpipetten auf Abstrich für Milch, Alkohol und Säure (mit Sicherheitskugel versehen, Fig. 70). Eine Wasserpipette für Produkte zu 6—8 ccm.

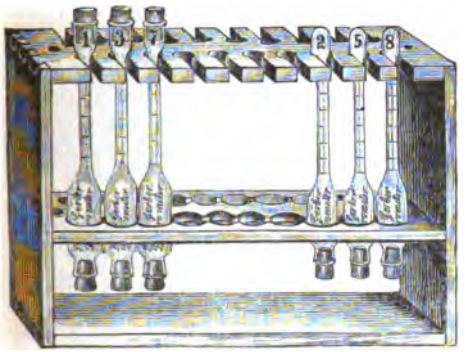


Fig. 67.

Fig. 68.

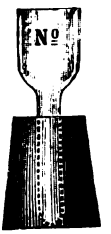


Fig. 69

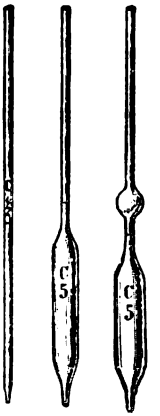


Fig. 70.

In einem vom Vf. versandten Prospekt ist eine genaue Anleitung zur Ausführung der Prüfung von Vollmilch, Magermilch, Buttermilch, Käsemilch, Molken, kondensierter Milch, Rahm, Käse u. Butter gegeben. Derselbe wird von Dr. N. GERBER's Molkerei, Zürich, versandt, woselbst auch die Generalverkaufsstelle des Apparates für Europa ist. Auch die Firma FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig, welche die Fabrikation der Zentrifugen übernommen hat, giebt Prospekte aus und nimmt Betsellungen an.
ARENDT.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle. II.* (Forts. v. S. 596.) Verfälschte Majoranöle zeigen im allgemeinen eine Zunahme des ersten Destillates; nur bei Ggw. von Petroleum ist das Vol. desselben etwas geringer. Die mit Terpentinöl versetzten Proben zeigen die stärkste Zunahme und machen das erste Destillat schwerer l. in A. Zusätze von Citronen- und Thymianöl erhöhen das Volum des ersten Destillates nur wenig, verringern aber ebenfalls die Löslichkeit in A. Petroleumzusatz vermindert die Löslichkeit der letzten Fraktionen in A. — 6. *Oleum Melissae.* $FeCl_3$ gab mit allen Destillaten keine Färbung; Br-Chlf. mit fast allen Fraktionen eine gelbliche, zuweilen auch grünliche Färbung; Essigsäurereagens mit den ersten Fraktionen eine farblose, allmählich rötlich werdende Mischung, mit den folgenden eine gelbliche, in Rosa, Grün, Violett und Blau übergehende Färbung; Fuchsinschwefligsäure mit den ersten Destillaten intensive Blaufärbung, mit den letzten Destillaten gar keine Färbung. (Forts. folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 513—17.)
HEFELMANN.

H. Molisch, *Vorkommen und Nachweis des Indikans in der Pflanze.* Das Indikan findet sich nur in etwa 10 phanerogamen Gattungen des Pflanzenreiches. Ob eine Pflanze Indikan enthält, entscheidet schnell folgender Versuch: Man kocht Fragmente der Pflanze ca. $^1/_2$ Minute im Reagensglas mit 2%ig. NH_3, filtriert über einen Pt-Konus und schüttelt mit wenig Chlf. aus. Denselben Vers. vollführt man

mit 2%ig. HCl. Bei Ggw. von Indikan färbt sich bei einem der beiden oder bei beiden Verss. die Chlf.-Schicht blau oder violett. — Indikan kann bei den Indigopflanzen in verschiedenen Organen u. Geweben auftreten, doch liegt die Hauptmasse derselben in den Laubblättern. Die Angaben der Litteratur, dafs Mercurialis perennis, Melampyrum arvense, Polygonum Fagopyrum, Phytolacca decandra, Monotropa Hypopitys, Fraxinus excelsior, Coronilla Gmerus und Amorpha fruticosa Indikan enthalten, ist unrichtig. In den Organen der frischen Schuppenwurz (Lathraea Squamaria) kommt ein Chromogen vor, das mit verd. HCl einen blauen Farbstoff liefert, der aber von Indigo ganz verschieden ist. (Z. Österr. Apoth.-V. **31**. 524; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 230.) HEFELMANN.

A. Studensky, *Zur Frage der quantitativen Bestimmung des Urobilins im Harn.* Das Verf. besteht in der Ausschüttelung des Urobilins durch Chlf. bei Ggw. von $CuSO_4$ u. $(NH_4)_2SO_4$ u. in der kolorimetrischen Vergleichung der gefärbten Urobilin-Chlf.-Lsg. mit typischen Lsgg. — Schüttelt man nach BOGOMOLOW den zu untersuchenden Harn bei Ggw. von $CuSO_4$ mit Chlf. aus, so geht erst bei wiederholtem Ausschütteln alles Urobilin in das Chlf. über. Wenn man dagegen nach dem Zusatz von $CuSO_4$-Lsg. den Harn mit $(NH_4)_2SO_4$ sättigt, das nach MÉHU Urobilin fällt, so nimmt das Chlf. alles Urobilin auf. Ohne $CuSO_4$ wird nur ein Teil des Urobilins extrahiert. — Ausführung: Zu 20 ccm Harn setzt man $^1/_{10}$ Vol. k. gesättigter $CuSO_4$-Lsg., dann kryst. $(NH_4)_2SO_4$ bis zur Sättigung u. 10 ccm Chlf. Das Gemenge wird einige Minuten lang geschüttelt, und sobald sich eine Schicht kupferrot gefärbtes Chlf. abgesetzt hat, wird ein Teil desselben mit Hilfe eines Scheidetrichters in ein Reagensglas abgegossen u. mit Urobilin-Chlf.-Lsg. von bekanntem Gehalt verglichen. — Zur Darst. des Vergleichstypus schüttelte Vf. eine grofse Menge stark urobilinhaltigen Harns nach Zusatz von $CuSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ mit Chlf. aus, verdampfte ein gemessenes Vol. des Chlf.-Extraktes, wusch den Rückstand mit Ä. aus, trocknete bei 90—100° und wog. Aus dem Rest der Chlf.-Lsg. wurde dann durch successives Verd. eine Reihe von Lsgg. von verschiedenem Prozentgehalt hergestellt, die, mit einer k. gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. überschichtet u. danach gut verkorkt im Dunkeln aufbewahrt, sich 2 Monate lang nicht veränderten. (St. Petersburger med. Wochenschr. 1893. 283; Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 501—2. Petersburg. Lab. d. akad. therapeut. Klinik v. L. W. POPOW.) HEFELMANN.

Alex. Grandval und **Henri Lajoux**, *Bestimmung der Alkaloide mittels Quecksilberjodid-Kaliumjodid.* (Forts. von S. 597). Man tränkt 100 g der alkaloidhaltigen Droge mit 100 g Bleiessig und rührt 5 Minuten lang um, bis das Pflanzenpulver aufgequollen ist. Es bilden sich l. Acetate der Alkaloide und unl. Pb-Verbb. der Farbstoffe und Extraktivstoffe, und die gröfste Menge der Eiweifskörper wird gefällt. Die Fl. bleibt stets sauer, so dafs alle Alkaloide als Salze in Lsg. sind. Man bringt nun die Mischung in einen Deplacierungsapparat und erschöpft die M. mit W., wozu 500 bis 600 ccm erforderlich sind. Das wss. Extrakt wird mit 1 : 10 verd. H_2SO_4 entbleit, filtriert und das Filtrat mit VALSER's Reagens, Quecksilberkaliumjodid, gefällt. Der Nd. enthält aufser Alkaloiden noch Eiweifs-, Farb- u. Extraktivstoffe. Zur Extraktion der Alkaloide aus diesem Nd. kann man zwei verschiedene Wege einschlagen: 1. Man giebt den Nd. in ein Rohr, versetzt mit überschüssigem KCy und wenig NaOH und schüttelt mit Ä. aus. KCy l. die Hg-Verbb. auf, und die Alkaloide gehen in den Ä. über. Falls eine Emulsion entsteht, fügt man etwas Olivenöl hinzu, das eine scharfe Trennung der Schichten herbeiführt. Die vereinigten Ä.-Extrakte schüttelt man mit 1 : 10 verd. H_2SO_4 aus und darauf mit W., bis alles Alkaloid entzogen ist. Die saure wss. Lsg. der Alkaloide wird mit NaOH-Lsg. alkal. gemacht und das Alkaloid ausgeäthert. — 2. Besser noch versetzt man den Nd. mit 33%ig. Na_2S-Lsg. tropfenweise, bis alles Hg in HgS übergeführt ist, was ungefähr $^1/_2$ Stunde dauert. Darauf

säuert man mit verd. H_2SO_4 an, filtriert vom HgS ab und macht das Filtrat mit NaOH-Lsg. alkal., um aus der alkal. Fl. die Alkaloide auszuäthern. Auch hier setzt man dem Ä. Olivenöl zu, um Emulsionsbildungen zu vermeiden. — In Äther unl. Alkaloide schüttelt man mit einem anderen Lösungsmittel, etwa Chlf., aus der alkal. Lsg. aus. — Das Verfahren der Fällung der Alkaloide durch Quecksilberkaliumjodid scheint fast allgemein zur Alkaloidbestimmung in Gewächsen anwendbar zu sein. Atropin wird nicht vollständig gefällt, so dafs Belladonnawurzel nach vorstehendem Verf. nicht untersucht werden kann. Sparteïn dagegen läfst sich nach dieser Methode leicht und sicher bestimmen. (Rev. intern. falsific. 6. 207—9.) HEFELMANN.

E. R. Flint und **B. Tollens**, *Bestimmung der Pentosane und Pentosen.* Aus der Menge des bei dem Kochen der Pentosen mit Säure entstehenden Furfurols läfst sich bekanntlich die Menge der Pentosen bestimmen. Zur Bestimmung des Furfurols haben CHALMOT und TOLLENS eine gewichtsanalytische und GÜNTHER u. TOLLENS eine volumetrische Methode angegeben. Indes zeigen Vff., dafs man bei der Titriermethode nicht zu vernachlässigenden Übelständen begegnet, so dafs sie sich der verläfslicheren gewichtsanalytischen Methode zuwandten. Nach dem Verfahren von CHALMOT und TOLLENS wird das aus der Substanz mit Salzsäure erhaltene, bis 400 ccm betragende Destillat mit kohlens. Natron alkalisch, mit Essigsäure wieder schwach sauer gemacht, mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, zu 500 ccm aufgefüllt, durch Asbest filtriert und der Nd. im Vakuumluftstrome getrocknet und gewogen. Bei Verss. mit reinem Furfurol fanden Vff. die von CHALMOT u. TOLLENS zur Berechnung aufgestellte Formel: Furfurol = Hydrazon × 0,516 + 0,0252 vollständig zutreffend. In den Destillaten aus Pentose haltenden Substanzen hat man aber nach dem oben angegebenen Verfahren Kochsalz, das auf die Löslichkeit des Hydrazons von Einfluſs ist, wodurch die Korrektion + 0,0252 unter Umständen zu groſs wird. Man kann diesen Fehler vermeiden, indem man entweder eine wechselnde Korrektion einführt oder aber dafür sorgt, dafs immer dieselbe Menge Kochsalz gegenwärtig ist. Vff. haben den zweiten Weg gewählt und haben festgestellt, wie viel Kochsalz dann vorhanden ist, wenn man nach der Vorschrift von CHALMOT und TOLLENS verfährt und beim Destillieren von 5 g Substanz mit Salzsäure D. 1,09 oder 12% HCl 400 ccm Destillat erhält und dies nach dem Sättigen mit kohlensaurem Natron mit W. zu 500 ccm ergänzt. Diese 500 ccm enthalten unter diesen Umständen 81,5 g Kochsalz, und es ist dann das gefundene Hydrazon mit dem Faktor 0,538 zu multiplizieren, obwohl derselbe noch eine gewisse Unsicherheit bietet.

Weiter bestimmten Vff., wieviel Prozente Furfurol aus Arabinose, bezw. Xylose entstehen. Aus den Resultaten dieser Verss. lassen sich Formeln berechnen, nach denen man aus dem erhaltenen Hydrazon die Mengen von Arabinose oder Xylose berechnen kann, die das Hydrazon geliefert haben. Man hat:

Hydrazon der Arabinose × 1,229 + 0,0177 = Arabinose
Hydrazon der Xylose × 1,031 − 0,001 = Xylose.

Hat man Substanzen, von denen unbekannt ist, ob Arabinose oder Xylose daraus entstehen, so kommt das Mittel beider Formeln in Anwendung:

Hydrazon der Pentose × 1,13 + 0,0083 = Pentose.

Gegenwart von viel Stärke und Zuckerarten in den Substanzen, die zur Pentosebestimmung mit Säure destilliert werden sollen, erniedrigt das Resultat um einige Prozente, und es scheint kein Mittel zu geben, diesen Fehler zu beseitigen. Auch bei Anwendung von mehr oder weniger Substanz treten Differenzen auf.

Bei den von GÜNTHER, CHALMOT und TOLLENS veröffentlichten Resultaten der Unters. von Vegetabilien bemerkt man, dafs dasselbe Material bei der Prüfung nach der GÜNTHER'schen Titriermethode und der CHALMOT'schen Gewichtsmethode zu-

weilen erhebliche Differenzen zeigt. Vff. führen diese Differenzen auf die Ggw. von Aceton u. Lävulinsäure zurück, die, obwohl sie mit Phenylhydrazin kein Hydrazon abscheiden, doch dieses binden. Bei der gewichtsanalytischen Methode ist dieser Fehler nicht vorhanden, denn verd. Lsgg. von Aceton und Lävulinsäure geben mit essigsaurem Phenylhydrazin keinen Nd. Folglich muſs man die Titriermethode verlassen und die gewichtsanalytische Methode anwenden. — Da die Pentosen nicht als solche in den Vegetabilien enthalten sind, sondern als Pentosane, so muſs man die Resultate auf diese umrechnen. Einstweilen muſs man dazu die allerdings noch keineswegs sichere Formel $C_5H_8O_4$ für die Pentosane benutzen.

Vff. schlieſsen hieran eine ausführliche Beschreibung der Methode zur Pentosenbestimmung, wie sie sich nach möglichster Beseitigung der Fehlerquellen gestaltet hat, und des dazu dienenden Apparates. Sie teilen ferner einige Resultate mit, die sie bei Anwendung der Methode auf einige Naturprodd. erhalten haben. Die folgende Tabelle giebt an, wie viel von den in der Überschrift genannten Stoffen in Prozenten der Trockensubstanz des Rohmaterials gewonnen wurde:

	Furfurol	Xylose	Arabinose	Pentosen	Pentosane
Tannenholz	4,87	9,32	—	—	8,20
Buchenholz	18,20	35,08	—	—	30,87
Weizenstroh	12,99	24,89	—	—	21,90
Bierträber	16,03	30,60	—	—	26,93
Maiskolben	18,36	35,16	—	—	30,94
Sulfitcellulose	2,89	—	—	6,25	5,50
Natroncellulose	2,90	—	—	6,35	5,59
Kirschgummi	25,41	—	59,05	—	51,96
Tragantgummi	16,17	—	37,28	—	32,81
Agar-Agar	0,88	—	—	2,02	1,78
Holzgummi I	38,78	74,87	—	—	65,36
Holzgummi II	46,90	89,23	—	—	79,05
Holzgummi III	48,08	92,07	—	—	81,02
Holzgummi IV	33,30	63,73	—	—	56,08

(Landw. Ver.-Stat. **42**. 381—407. 2/9.) SACHSSE.

Neumann Wender, *Methylenblau zum Nachweis u. zur Bestimmung von Zucker im Harn.* CRISMER verwertete zuerst die Eigenschaft des Safranins (Phenosafranins), in alkal. Lsg. durch Traubenzucker entfärbt zu werden, zum Nachweis von Zucker im Harn. Dieselbe Reaktion wurde später von CURTMANN empfohlen. Harnsäure, Kreatinin, Chloral, Chlf., H_2O_2 und NH_3OH-Salze, welche sämtlich FEHLING'sche Lsg. entfärben, wirken auf Safraninlsg. nicht entfärbend ein, führen Safranin also nicht in die entsprechende Leukoverb. über. Vf. zeigt nun, daſs sich *Methylenblau*, $C_{16}H_{18}N_3SCl$, zu gleichem Zwecke wie Safranin verwerten läſst. Durch Reduktionsmittel wird Methylenblau in seine farblose Leukoverb., das Leukothionin, übergeführt.

Das im Handel befindliche salzsaure Methylenblau bildet kupfer- oder bronzefarbene Krystallaggregate mit cantharidengrünem Bruch; es ist in k. W. lösl. mit prächtig blauer, in dickeren Schichten mit blauvioletter, in sehr dünner Schicht mit grünlich blauer Farbe. Die Farbe der verd. Lsg. wird nicht verändert durch konz. HCl, verd. HNO_3, NH_3 und verd. Alkalien. Konz. H_2SO_4 l. Methylenblau mit dunkelgrüner Farbe, die beim Verd. wieder schön blau wird. Reduzierende Mittel führen das Methylenblau leicht in die Leukobase über, die sich an der Luft ungemein energisch wieder zu Blau oxydiert. IHL beobachtete, daſs Methylenblau in alk. Lsg. schon durch die geringste Menge Invertzucker, Dextrose, Dextrin etc. entfärbt wird, während reiner Rohrzucker gar nicht einwirkt. HERZFELD und WOHL benutzten dieses Verf. zur Bestimmung des Invertzuckers im Rohrzucker. Harnstoff,

Harnsäure und die anorganischen Salze des Harns sind ohne Einw. auf Methylenblau; Kreatinin dagegen entfärbt ziemlich rasch, Kreatin erst bei längerem Kochen und Eiweifs entfärbt erst bei einem Gehalte von einigen Zehntelprozenten. Auch tierisches Gummi und Glukuronsäure dürften Methylenblau entfärben. Konz. Ätzalkalien entfärben Methylenblaulsgg. unter Abscheidung freier Base sehr schnell, verd. Alkalien dagegen nicht. — Alle normalen Harne im unverd. Zustande entfärben alk. Methylenblaulsg. beim Erhitzen: 1 ccm normaler unverd. Harn entfärbt 1 ccm Methylenblaulsg. 1:1000. Zur Entfärbung von einer gleichen Menge Methylenblaulsg. waren von dem 10fach verd. normalen Harn im Mittel 4,5 ccm nötig, während von einem diabetischen Harn mit 0,5% Zucker schon 1 ccm des 10fach verd. Harns zur totalen Entfärbung ausreichte. — Zum Nachweis von Zucker im Harn verfährt man daher folgendermafsen: 5 oder 10 ccm des Harns werden im Mischcylinder 10fach verd.; von der Lsg. versetzt man 1 ccm mit 1 ccm wss. Methylenblaulsg. 1 : 1000 und 1 ccm Normal-KOH-Lsg., verdünnt mit ca. 2 ccm W. und sd. über freier Flamme 1 Minute lang. Bei Ggw. von 0,5% Zucker tritt totale Entfärbung ein. Bleibt die Färbung erhalten, so ist der Harn als nicht diabetisch zu erachten. (Wie weist man nach diesem Verf. weniger als 0,5% Zucker in Diabetesharnen nach? Der Harn vieler Diabetiker enthält bekanntlich oft Jahre lang nur 0,10—0,5% Zucker. D. Ref.) — Quantitative Verss. ergaben, dafs 1 Mol. Methylenblau von 1 Mol. Dextrose reduziert wird. 1 ccm Methylenblaulsg. 1:1000 = 0,001 g Methylenblau wurden entfärbt durch 0,0005 g Dextrose. Die entfärbende Kraft des normalen Harns (vgl. oben) entspricht einer 0,11%igen Dextroselsg. Ist p der gesuchte Prozentgehalt eines Harns an Zucker, v die x-fache Verd. des Harns, c die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Methylenblaulsg. 1 : 1000 zur Entfärbung des verd. Harns, so ist:

$$p = \frac{0{,}05\,v.}{c}.$$

Ausführung der Zuckerbestimmung im Harn: Bei positivem Ausfall der quantitativen Probe verdünnt man je nach D. des Harns auf das 50-, 100- oder 200fache mit Wasser, und zwar:

D. 1,017—1,025	1,025—1,030	1,030—1,038
50fach	100fach	200fach

und ermittelt nun das Volum des verdünnten Harns, das gerade zur Entfärbung von 0,001 g Methylenblau hinreicht, wozu mehrere Proben nötig sind. Man giebt 1 ccm Methylenblaulsg. und 1 ccm N.-KOH-Lsg. in ein Probierrohr, läfst aus einer Bürette kubikzentimeterweise verd. Harn zufliefsen und kocht 2—3 mal auf. Man stellt nun so lange neue Proben an, bis man das nötige Volum verd. Harns getroffen hat. — Die Resultate des Verfs. stehen etwa in der Mitte zwischen der Polarisation und der Titration mittels Fehling'scher Lsg. Bei der grofsen Verd. des zu titrierenden Harns üben die im Harn vorkommenden anderen, Methylenblau reduzierenden Stoffe kaum störend ein. (Aus den drei Beleganalysen bei Harnen mit 6, 1,5 u. 2% Zucker ist nicht zu ersehen, ob das übrigens wenig expeditive Verf. Vfs. allgemein brauchbar ist. D. Ref.) (Pharm. Post **26**. 393—97. Czernowitz. Lab. Vfs.) Hefelmann.

R. Polenske, *Über Fettbestimmung in verschiedenen Mehlsorten und den hieraus gebackenen Broten.* Die übliche quantitative Bestimmung des Rohfettes in Vegetabilien und dergleichen mittels Ätherextraktion im Soxhlet'schen Apparate ist wegen der unvollständigen Extraktion des Fettes keine genaue. Selbst die von Weibull empfohlene Methode (**93**. I. 952) ergiebt, wie eingehende Verss. des Vfs. zeigten, keine günstigen Resultate. Vf. verfuhr daher in der Weise, dafs in einer 200 ccm fassenden Flasche 10 g Brotpulver mit 50 ccm W. und 1 ccm HCl (D. 1,124) durch $1^1/_2$-stünd. Einstellen in sd. W. invertiert wurden. Die noch heifse Fl. wurde mit 1 g pulveri-

siertem Marmor neutralisiert u. nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter übergeführt, in dem eine wiederholte Ausschüttelung mit Chlf. stattfand. Bei einer Reihe anderer Verss. schüttelte Vf. die invertierte M. direkt in der Flasche mit Ä. aus. Das Fett liefs sich trotz der schlammigen Fl. vollkommen auf diesem Wege entfernen; aufser dem Fett gingen kaum nennenswerte Mengen anderer Substanzen in Lsg. Mit Ä. wurde fast durchgängig eine gröfsere Ausbeute erzielt; die Differenz war indessen so gering, dafs dem Chlf. des dadurch erhaltenen reineren Rohfettes wegen der Vorzug gebührt. Am unreinsten erwies sich das aus Hafer- und Darimehl erhaltene Rohfett. Bei Saubohnen-, Erdnufs- und Darimehl schied sich bei Anwendung von 10 g Substanz das Chlf. sehr langsam ab; eine Menge von 5 g Subst. ist bei fettreichem Material völlig ausreichend. Der Fettgehalt des Erbsenmehles konnte nur durch Äther allein ermittelt werden.

Die Analysen von Mehlen und daraus hergestellten Broten zeigen, dafs nur ein geringer Teil des Fettes durch den Backprozefs verloren geht. PAe., K. unter 60°, wurde anfangs zur Reinigung des Rohfettes herangezogen. Hierbei zeigte es sich, dafs stets ein braunes Harz ungel. zurückblieb; da dasselbe in Ä. und Chlf. l. war, so nahm Vf. von dieser Reinigungsmethode Abstand. Die Verharzung des Fettes findet teilweise während des Inversionsprozesses statt. Die Resultate, welche die Fettbestimmungen der Mehle und der daraus erhaltenen Brote (vergl. auch SELL, S. 608) ergab, hat Vf. in mehrere Tabellen zusammengefafst. (Arbb. Kais. Ges.-A. 8. 676—86. Chem. Lab. Kais. Gesundheitsamt. Berlin.) PROSKAUER.

Patente.

E. B. Cutten, New-York, *Apparat zur Elektrolyse wässeriger Kochsalzlösungen.* Der Apparat soll die störende Bildung von Natriumoxychlorid bei der Elektrolyse von Kochsalzlsgg. möglichst verhindern. Zu diesem Zwecke ist die die Anode *C* enthaltende Zelle *B* in einiger Entfernung von dem trichterförmig gestalteten Boden der Kathodenzelle *A* angeordnet u. nur in der Mitte (bei *d*) porös, nach oben und unten zu (bei *e*, bezw. *c*) dagegen glasiert, während der obere Teil *f* der Kathodenzelle mit einem isolierenden Material überzogen ist, damit die Entwicklung des Ätznatrons räumlich möglichst getrennt von der des Chlors stattfindet; das Ätznatron sammelt sich in dem zwischen der Anodenzelle freigelassenen Raum an und wird aus diesem durch eine Öffnung *a* abgelassen.

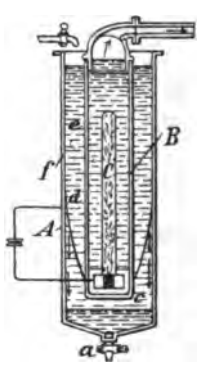


Fig. 71.

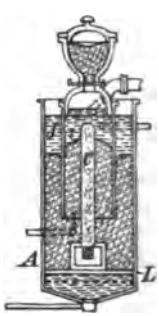


Fig. 72.

Der schädlichen Einwirkung des Ätznatrons auf das Chlor kann auch in der Weise entgegengetreten werden, dafs man im unteren Teile der Kathodenzelle *A* (Fig. 72) in einigem Abstande von der inneren Zellenwand eine wagerechte, nicht ganz bis an die Zellwandungen reichende u. in irgend einer geeigneten Weise unterstützte Scheidewand *L* aus Glas anordnet, unter welche das sich entwickelnde Ätznatron durch seine Schwere herabsinkt. Die Anode *C* ruht auf der Glasplatte und ragt in den unten offenen Cylinder *J*. Die Glasplatte *L* kann auch nach oben zu konisch gestaltet sein, in welchem Falle die Anodenkohle oben in dem Cylinder *J* befestigt ist. Bei Verwendung derartiger Zwischenwände *L* können die anfangs genannten isolierenden Überzüge der Anoden- u. Kathodenzelle weggelassen werden. (Patentbl. **14**. 794. DRP. 69 461. 16/1. 92.)

Schlufs der Redaktion: den 12. Sept. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. No. 14. 4. Oktober.

Apparate.

Wibel, *Über den Finkener'schen Apparat zur Bestimmung des Erstarrungspunktes der Fette u. Fettsäuren.* Der hauptsächlich zur Benutzung der Zollbehörden bestimmte Apparat besteht in einem 50 ccm fassenden Kölbchen von genau vorgeschriebener Form und einem sehr empfindlichen Thermometer. Bei genauer Innehaltung der Vorschriften enthält man mit demselben Apparat gut übereinstimmende Zahlen, nicht aber immer mit zwei verschiedenen Apparaten. Als E. des Fettes betrachtet die Zollbehörde nicht die 4 Minuten andauernde Minimaltemperatur des sich abkühlenden geschmolzenen Fettes, sondern eine etwas höher liegende Temperatur, bei welcher das erstarrende Fett 8 Minuten sich erhält. (Z. angew. Ch. 1893. 501. 15/8. Hamburger Bezirksverein. [29/3.*].) BODLÄNDER.

R. Lüpke, *Einige Versuche über Lichtabsorption mittels des Heintz'schen Lampenofens.* Der HEINTZ'sche Lampenofen ist ein BUNSEN'scher Brenner in veränderter Form (Preis 9,50 M bei FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig). Das Gas strömt aus zahlreichen, in einer Reihe befindlichen Öffnungen des schmalen, 10 cm langen Brenners. Letzterer ist durch einen Blechkasten von der Form eines dreikantigen, liegenden Prismas verdeckt, dessen obere spitze Kante *AB* (s. Fig. 73) einen 4 mm breiten Schlitz hat. Das aus diesem dringende Gemisch von Leuchtgas und Luft giebt eine farblose, sehr heiſse Flamme (12—15 cm hoch), welche sich zum Biegen dickerer Glasröhren, zum Erhitzen von Röhren (ARENDT, Technik der Experimentalchemie, 2. Aufl. S. 89) und zur Erzeugung farbigen Lichtes besonders eignet.

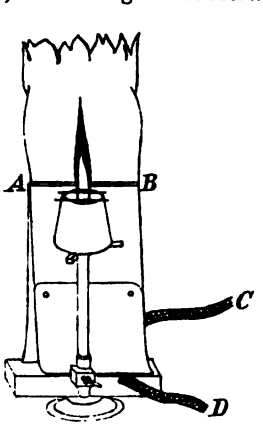


Fig. 73.

Man erhält eine hohe und breite intensiv leuchtende Flamme, wenn man einige Sekunden lang in konz. Salzlsgg. getauchte Asbestfäden (20 cm; Asbestfabrik WOLFF, Berlin N, Eichendorffstraſse 20) auf die äuſsere Kante des Schlitzes *AB* legt und die freien Enden an die seitlichen Wände des Ofens fest andrückt. Bei Kochsalzlösung dauert die Flammenerscheinung ca. eine Stunde. Der Asbestfaden selbst glüht hierbei nur schwach, und erhält man daher die reinen Linienspektren auf dunklem Grunde, was besonders bei monochromatischem Licht den HEINTZ'schen Ofen empfiehlt. Folgende Versuche über die Lichtabsorption sind gröſstenteils im Dunkeln auszuführen:

1. Stellt man einen mit Cuprammoniumsulfatlsg. gefüllten vierkantigen, schmalen Glastrog (6 cm lang, 8 cm hoch, 2 cm breit; Firma WARMBRUNN & QUILITZ, Berlin C., Rosenthalerstr. 40), durch welchen eine Kerzenflamme noch zu sehen ist, vor die Natriumflamme des HEINTZ'schen Ofens, so scheint aus letzterer ein rechteckiges Stück von der Gröſse des Troges herausgeschnitten (vollkommene Absorption des Lichtes).

2. Gänzlich wird das Natriumlicht ebenfalls beim Betrachten durch rote, grüne oder vier übereinander gelegte blaue Glasplatten absorbiert.

3. Chromgelb, Zinnober, Schweinfurtergrün, Ultramarin erscheinen bei Natriumlicht weifs, grau oder schwarz. Eine Musterkarte der Anilinfabrik von MEISTER, LUCIUS & BRÜNING in Höchst a/M. mit 250 Zeugstreifen in den verschiedensten Nuancen aller Farben zeigte bei Natriumlicht nur die mannigfachsten Abstufungen des Grau, von Weifs bis Schwarz. Ein in der Nähe angezündeter Argandbrenner bewirkte das Erscheinen der Zeugstreifen in ihren wirklichen Farben.

4. Zur Demonstration des KIRCHHOFF'schen Gesetzes, dafs leuchtende Flammen Licht von derjenigen Wellenlänge besonders stark absorbieren, für welche ihr Emissionsspektrum ein Maximum ist, stellt man vor dem HEINTZ'schen Ofen einen gewöhnlichen Bunsenbrenner (Fig. 73; Schlauch *D*), so auf, dafs der obere Rand des Schornsteins mit dem Schlitz *AB* in gleicher Höhe ist. Über den Rand des Schornsteins legt man quadratartig vier mit Kochsalzlsg. getränkte u. bis zum Steifwerden erhitzte Asbeststäbchen (Streichholzgröfse) so, dafs diese die 4—5 cm über den Schornstein hervorragende Flamme tangieren. Diese intensiv gelbe Flamme erscheint vor der gelben Flamme des HEINTZ'schen Ofens mit einem turmartigen, dunklen Mantel umgeben, welcher beim Nachlassen der Intensität der gelben Flamme des HEINTZ'schen Ofens völlig schwarz wird, was auf 10 m Entfernung deutlich wahrgenommen werden kann.

Hinsichtlich der Theorie des Leuchtens der durch Salze gefärbten Flammen tritt nach E. PRINGSHEIM (**92**. I. 730) dasselbe nur infolge von Reduktionsvorgängen ein, welche von den Flammengasen eingeleitet werden. Der Mechanismus des Leuchtens ist eine noch offene Frage, und sind die aus dem Spektrum der Sterne auf die Beschaffenheit der letzteren gezogenen Schlüsse durch die PRINGSHEIM'schen Resultate unsicher geworden. (Z. physik.-chem. Unterr. **6**. 288—90. [Aug.] Berlin.) WACHTER.

Aubry, *Neue Thermometerfüllung.* Quecksilberthermometer haben den Nachteil, dafs eine Quantität Quecksilber in den oberen luftleeren Raum der Kapillare schon bei Temperaturen von 100° abdestilliert, wenn dieser Teil der Kapillare nicht in den erwärmten Raum eintaucht. Nach v. LUPIN besitzen Thermometer, die mit verd. Schwefelsäure von 35—40 Gewichtsprozenten oder mit einer Lsg. von 10—15% wasserfreiem Chlorcalcium in A. gefüllt sind, den Verdampfungsfehler nicht, u. Vf. kann dies nach eigenen Verss. mit solchen LUPIN'schen Thermometern bestätigen. Bei dem Vergleiche der Schwefelsäurethermometer mit Quecksilberthermometern stellte sich auch die wichtige Thatsache heraus, dafs Schwefelsäurethermometer sehr empfindlich waren u. rascher die Temperatur annahmen, als Quecksilberthermometer. Dieser Umstand ist für manche Zwecke ganz besonders wertvoll, und es möchte gerade darin auch ein Vorteil für die Verwendung der Schwefelsäurethermometer in der Brauerei liegen. (Z. ges. Brauw. **16**. 308—9. 25/8.) SACHSSE.

G. Recknagel, *Über Einrichtung und Gebrauch des Differenzialmanometers.* Das Differenzialmanometer bezweckt Abweichungen von der normalen Druckverteilung, welche so gering sind, dafs sie sich nur durch eine Wasserhöhe von einigen Zehntelmillimetern ausdrücken, festzustellen. Wie Vf. früher nachwies, bringen solche Druckdifferenzen zwischen der Aufsenluft und der Luft bewohnter Räume bereits lebhafte Luftströmungen hervor. Auf diese Weise ist das Instrument für die Ermittelung der Ventilationsvorgänge von jeher unentbehrlich gewesen. Dasselbe ist eine Verbesserung des Manomètre à tube inclinée, welches PÉCLET als Mefsinstrument für den Zug der Essen vorgeschlagen hat. Vf. giebt eine Beschreibung dieses älteren Apparates. Alsdann folgt eine solche des Differenzialmanometers und seiner Aichung. Als Sperrflüssigkeit benutzt Vf. entweder Petroleum oder 80 bis 90%ig. A., weil diese Fll. leichter wie W. sind und daher die Empfindlichkeit

des Apparates vergrößern. Man kann das Differenzialmanometer als ein gewöhnliches Manometer ansehen, dessen einer Schenkel im Verhältnis zu dem die Skala tragenden anderen Schenkel einen ca. 50mal so großen Durchmesser besitzt. Dadurch vervielfältigen sich die Niveauschwankungen, die durch den Druck auf die Fl. im ersteren als Cylinder von 100 mm Durchmesser konstruierten Schenkel hervorgebracht werden, im nämlichen Verhältnisse auf dem Meßschenkel, dessen innere Weite nur höchstens 2 mm beträgt. Da man das Meßrohr noch in eine beliebige Neigung bringen kann, so wird dadurch dem Apparate eine weitere Empfindlichkeit gegeben, indem die Manometerflüssigkeit im Verhältnis zu dem Neigungswinkel des Meßrohres in diesem steigen muß. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 234—54.) PROSK.

H. Schweitzer, *Ein neuer Wägeapparat.* Zum Wägen von Flüssigkeiten dient die Pipette Fig. 74 u. 75. Das Zuführungsrohr hat weites oder schmales Lumen, je nachdem mehr oder minder dicke Fll. zu wägen sind. Die Kugel wird an einer Seite

Fig. 74.

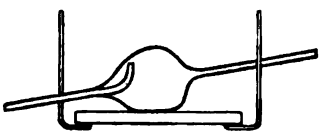


Fig. 75.

abgeflacht, damit man sie auf die Wagschale legen kann. Ein Verschluß der Öffnungen während der Wägung ist nicht nötig, da rauchende H_2SO_4, $^1/_2$ Stunde in einer Wägepipette mit engem Zuflußrohr aufbewahrt, keine Gewichtsveränderung erlitt. Der App. ist von E. GREINER in New-York zu beziehen. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 190—91. New-York Section. [29/5.*].) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Lwoff, *Ergänzung der Lunge'schen Tabellen zur Reduktion von Gasvolumen für verschiedene Drucke.* G. LUNGE hatte Tabellen zur Reduktion von Gasvolumen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken auf 0° und 760 mm berechnet (DINGL. Pol. J. **231**. 522), die Vf. in Bezug auf Drucke unter 710 mm, nämlich bis 680 mm herab, ergänzt hat. (Z. anorg. Ch. 1893. 443—45.) HEFELMANN.

H. Freudenberg, *Über die Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen.* Die Bedeutung, welche die angewandte Spannung auf die Elektrolyse ausübt, ist bisher fast gänzlich übersehen worden; nachdem aber auf Grund der neueren elektrochemischen Unterss., speziell durch die Arbeit von LE BLANC (**90**. II. 739) erwiesen wurde, daß es zur Abscheidung eines Ions (allzu kleine Konzentrationen ausgenommen) stets einer ganz bestimmten Spannung bedarf, war vorherzusehen, daß durch alleinige Anwendungen verschiedener Spannungen elektrolytische Trennungen durchführbar sein müssen.

Zur Zers. von Säuren bedarf es einer Spannung von höchstens 1,7 Volt; größer kann sie nicht werden, weil von dieser Spannung an das W. zersetzt wird. Elektrolysiert man in stark saurer Lsg., so ist eine Ausfällung von Metallen mit größerer

Zersetzungsspannung, als dem Wasserstoffion entspricht, ausgeschlossen. Es kommen also nur in Betracht Metalle von kleinerer Zersetzungsspannung, nämlich Au, Pt, Hg, Cu, Bi, Sb, As, Sn.

Man kann von einer bestimmten Zersetzungsspannung nur sprechen, wenn die Konzentration der Metallionen nicht allzu klein ist; nähert sich letztere der Null, so steigt jene in allen Fällen auf Unendlich. Man kann nun die Zahl der Metallionen sehr vermindern, wenn man komplexe Salze, z. B. Cyandoppelverbb. in Lsg. erzeugt, und entsprechend steigt der Zersetzungswert; so lassen sich Cr, Fe, Ni, Co, Fe, Zn nicht aus einer Cyankaliumlsg. reduzieren, während es bei Au, Hg, Cd möglich ist.

Die bisherigen elektrolytischen Trennungsmethoden beruhten fast ausschließlich auf dem Verhalten der verschiedenen Metalle gegen Wasserstoff; hierbei kommt auf Einhaltung einer konstanten Spannung weniger an. Anders liegt die Sache bei den auf den obigen Prinzipien fußenden neuen Methoden; Vf. verwendet dazu bei seinen Versuchen eine Thermosäule, der jeder beliebige Wert bis zu 3 Volt entnommen werden konnte. Es gelang so, bei Anwendung von 1,3—1,4 Volt Spannung in mit Salpetersäure angesäuerter Lsg. vom Kupfer und vom Wismut zu trennen; auch bei Anwendung von Cyankalium, anstatt Salpetersäure, gelingt eine Trennung des Silbers von allen Metallen, außer Quecksilber und Gold. In analoger Weise ist eine Trennung des Quecksilbers von Kupfer, Arsen, Antimon ausführbar, sowohl in saurer, teils in Cyankaliumlsg.; die letztere gestattet auch eine sichere Trennung des Goldes von Platin, Arsen, Kupfer u. anderen Metallen. Trennung des Kupfers sowie des Wismuts von Kadmium und Arsen ermöglicht sich am bequemsten in schwefelsaurer Lsg. (Z. physik. Chem. **12**. 97—124. Physik.-chem. Labor. Leiden. Nernst.)

A. F. Holleman, *Bestimmungen der Löslichkeit sogenannter unlöslicher Salze.* (Z. physik. Chem. **12**. 125—39. — C. **93**. II. 521.) Ann.

E. Nickel, *Die Ermittelung der stereochemischen Winkelgröfsen auf kryptographischem Wege.* Diese Notiz hat rein geometrisches Interesse und enthält einen Hinweis auf das Zusammenfallen von gewissen stereochemischen mit kryptographischen Winkelgröfsen. (Z. physik. Chem. **12**. 95—96. 18/7.) Neuss.

D. Konowalow, *Über die Eigenschaften der Lösungen, welche Amine mit Säuren bilden.* Das Leitungsvermögen von Aminen (Anilin, Methylanilin, o-Toluidin, Dimethylanilin), gemischt mit organischen Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, weicht sich von etwa der Gröfsenordnung, wie das von Lsgg. jener Säuren in W. Die Kurve des Leitungsvermögens der Gemische von Essigsäure und Anilin soll nach Vf. drei „scharf ausgeprägte“ Krümmungen zeigen (Ref. hat solche in der beigegebenen Kurvenzeichnung nicht entdecken können!), welche bei Gehalten liegen, die „nahe“ molekularen Verhältnissen entsprechen; bei den anderen Gemischen hingegen gelang es Vf. nicht, die gesuchten „Knicke“ ausfindig zu machen. Bei der Kurve der Gefrierpunkte der Gemische von Anilin u. Essigsäure findet Vf. ebenfalls Knicke, die nahe molekularen Verhältnissen entsprechen sollen.

Das molekulare Leitungsvermögen wächst bei sehr grofsem Überschuß des Bestandteiles mit der Konzentration, wobei die im Überschuß befindliche Säure als Lösungsmittel angesehen wird; dies Verhalten steht im Gegensatz zu dem der wss. Lsgg. und den Forderungen der elektrolytischen Dissociationstheorie: zur Frage, inwiefern letztere auf obige Verss. Anwendung finden soll, speziell in bezug auf Ionen die leitenden Moleküle zerfallen sollen, geht Vf. nicht ein, sondern faßt seine eigenen (dem Ref. nicht verständlich gewordenen) Anschauungen dahin zusammen: „Das Leitungsvermögen der Fll. wird durch chemische Affinität zwischen den

Elektrolyt u. dem Überschufs des Lösungsmittels hervorgerufen. Der eigentümliche Zustand der sich dabei bildenden instabilen Verbb. begünstigt den chemischen Umtausch, ohne den eine elektrolytische Leitung nicht möglich ist."

Schliefslich hat Vf. die Wärmetönungen bei Bildung der untersuchten Gemische, sowie auch ihre spezifischen Wärmen gemessen, um die Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur berechnen zu können. In einzelnen Fällen liegt das Maximum der Wärmetönung bei Gemischen von molekularen Verhältnissen, in anderen nicht, und obendrein findet obiges Zusammentreffen nur bei einer bestimmten Temperatur statt und verschwindet bei Veränderung dieser; Vf. legt jedoch Wert auch auf die vereinzelte Übereinstimmung und will sie nicht als lediglich zufällig ansehen. Vf. meint ferner, dafs zwischen den Leitungsvermögen und den Wärmeerscheinungen im Sinne seiner Anschauungen Beziehungen vorhanden seien, die nur zu kompliziert wären, um sie aufzufinden. (WIEDEMANN's Ann. **49**. 733—60.) NERNST.

L. E. O. de Visser, *Ein Vorlesungsversuch.* Um zu zeigen, dafs bei Körpern, die sich beim Schmelzen ausdehnen, der Druck den F. erhöht, füllt man ein dickwandiges, zu einer Kapillare ausgezogenes Rohr mit fl. CO_2 und kühlt dasselbe, während es in Essigsäure taucht, so weit ab, dafs die Säure gröfstenteils erstarrt. Dann läfst man unter weiterer Abkühlung und Kontraktion etwas Luft eintreten u. schmilzt zu. Hängt man die Röhre in warmes W., so stellt sich, indem ein Teil der Säure unter Ausdehnung schmilzt, ein starker Druck im Inneren der Röhre her, welcher den F. der Säure erhöht. Es gelang, bei Anwendung einer besonders starken Röhre F auf 40,5° zu erhöhen, was einem Druck von etwa 1000 Atmosphären entspricht. Das eventuelle Platzen der Röhre ist ungefährlich. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **12**. 154—56. Utrecht. Lab. von MULDER.) BODLÄNDER.

R. Lüpke, *Versuche über Verbrennung.* Folgende Versuche sollen aufser den Verbrennungserscheinungen auch den Verbrauch des Sauerstoffs zeigen u. gleichzeitig gewisse Eigenschaften der Verbrennungsprodd. erläutern.

Als Apparat dient ein kugelförmiger, starkwandiger Kolben von 750 ccm Inhalt mit zwei diametral entgegengesetzten Tuben von 2 cm lichter Weite und 4 cm (AB), resp. 10 cm (CD) Länge (Fig. 76).

1. Verbrennung von Schwefel in Sauerstoff: Ein Batterieglas von 10 ccm Durchmesser und 15 ccm Höhe wird mit durch Lackmus blau gefärbtem W. gefüllt, der Verbrennungskolben auf den Rand desselben gestellt, der Kolben mit dem W. durch Saugen gefüllt und letzteres durch Verb. des Kolbens mit einem Gasometer durch Sauerstoff verdrängt. Hierauf wird der Pfropfen durch einen anderen mit Verbrennungslöffel ersetzt und in letzterem der Schwefel verbrannt. Das W. steigt bald in den Kolben empor, die Verbrennung läfst nach, kann jedoch durch langsames Herumführen des Kolbens im Kreise (Lsg. von SO_2) wieder intensiver gemacht werden. Schliefslich ist fast der ganze Kolben mit nunmehr gerötetem W. gefüllt.

Der Vers. zeigt das intensivere Brennen des Schwefels in reinem Sauerstoff, den Sauerstoffverbrauch, das Auftreten eines gasförmigen, vom W. absorbierbaren Prod., welches mit W. eine Säure bildet, und das Gesetz, dafs sich eine chemische Rk. bei Ansammlung der Reaktionsprodukte verlangsamt und bei Entfernung dieser wieder beschleunigt.

2. Zur Verbrennung des Phosphors und des Natriums läfst sich der Kolben wegen der hohen Bildungswärme von P_2O_5 und Na_2O und des dadurch verursachten teilweisen Herausschleuderns von Sauerstoff aus dem unteren Tubus des Kolbens nicht verwenden.

3. Zum Nachweis der Bindung des Sauerstoffs beim Rosten des Eisens müssen auf das letztere Sauerstoff, Kohlensäure und flüssiges W. einwirken. Das Rosten besteht nicht in der direkten Oxydation, sondern verläuft in drei Phasen:

1. $Fe + CO_2.H_2O = FeCO_3 + H_2$,
2. $FeCO_3 + CO_2.H_2O = FeH_2(CO_3)_2$,
3. $2FeH_2(CO_3)_2 + H_2O + O = Fe_2(OH)_6 + 4CO_2$.

Der freiwerdende Wasserstoff verbindet sich wahrscheinlich mit dem Stick der Luft zu Ammoniak, das sich als Carbonat im Rost absetzt. Mit Be sichtigung der Ammoniakbildung läfst sich der ganze Prozefs in eine Gleich sammenfassen:

$$6Fe + 15H_2O + 12CO_2 + 3O + 4N = 3Fe_2(OH)_6 + 12CO_2 + 4NH_3$$

Als doppelt tubulierten Kolben benutzt Vf. zu diesem Versuch einen Sch trichter *A* (Fig. 77) mit einer Kugel von 300 ccm (Hahn in der Figur weggel Eine Eisendrahtspirale (10 g, 1 cm weit, durch A. u. Ä. entfettet) wird in die gebracht, die Röhre derselben in dem Tubus der Glocke *C* (ca. 5 l) befestigt, die mit CO_2-haltigem Brunnenwasser gefüllt und das W. nach einigen Minuten abgelassen. Die Glocke wird bis an den Tubus *E* des Scheidetrichters mit W

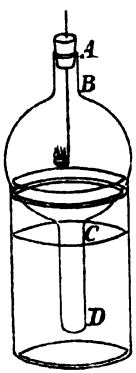


Fig. 76.

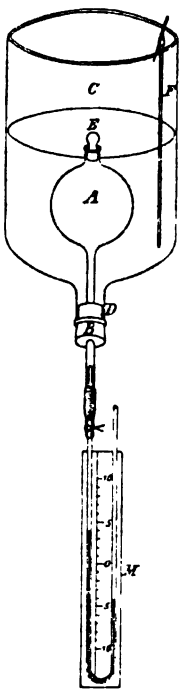


Fig. 77.

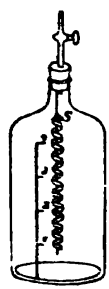


Fig. 78.

Fig.

der Temperatur der Luft (20°) gefüllt, so dafs Temperaturschwankungen nicht treten können. Man befestigt nun das bis zum Nullpunkt mit Indigolsg. Manometer *M* luftdicht mit der Kugelröhre, dreht den Glasstöpsel langsam in Tubus *E* und beobachtet dann mit der Rostbildung ein Steigen der Indigo dem verbundenen Manometerschenkel (nach 30 Min. 1,7 cm über 0; nach 1 6,6 cm, nach 2 Stunden 13 cm). Das Manometerrohr faſst auf 100 cm Länge Fl., und ist daher bei 6,5 ccm Steigen der Gasverbrauch 0,18 ccm.

. Zum Nachweis des Sauerstoffverbrauchs bei der Oxydation eines Metalls wird agnesiumbandspirale an einer durch sie hindurchgesteckten Stricknadel oben s dünnen Eisendrahtes befestigt, die Stricknadel in einen Kork gedrückt, welcher ie in fünf gleiche Teile geteilte Flasche (Inhalt 1500 ccm) paſst u. einen Glashahn Fig. 78). Man zündet nun die Spirale unten an, senkt sie schnell in die Flasche reht den Kork bei geschlossenem Hahn fest auf. Bei gut getrockneter Flasche t das Magnesium fast vollständig ab. Öffnet man dann nach dem Abkühlen ahn an der Luft, so dringt diese unter Zischen ein; öffnet man dagegen unter stürzt dieses in die Flasche ein und füllt dieselbe auf $^1/_5$ Inhalt. Durch das Oxyd ist die Fl. milchig getrübt. Die Gewichtszunahme nach dem Öffnen der ie an der Luft beträgt ca. 0,5 g.

. Zum Nachweis, daſs bei der Verbrennung von Schwefel oder Kohle die Verungsprodd. denselben Raum einnehmen, als diejenige Menge Sauerstoff, welche m Prozeſs teilgenommen hat, dient der mit Quecksilbermanometer verbundene ch tubulierte Kolben (Fig. 79), welcher zur Verbrennung des Schwefels (im neben geschmolzenem Schwefel noch ein Stück ausgeglühter Bimsstein) mit etrocknetem Sauerstoff gefüllt wird, zur Verbrennung von Kohle (Holzkohlen- mit Gips im Löffel befestigt) aber wegen der lebhaften Wärmeentwicklung mit 300 ccm Sauerstoff beschickt wird. Während der Verbrennung steigt das ilber im freien Schenkel (30 cm lang, 6 mm weit) des Manometers 5—6 cm kommt nach der Abkühlung nahezu wieder in die Gleichgewichtslage.

. Zum Nachweis der verschiedenen Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers und lans und ferner des Erlöschens einer Flamme bei Abkühlung des Brennstoffes die Entzündungstemperatur werden in einem Reagensglas einige Kubikzenti- Amylalkohol zum Sieden erhitzt, der Dampf entzündet und die brennende Fl. Hälfte in einen flachen kupfernen Teller (2 mm dick, 25 cm lang u. breit, Rand hoch), zur anderen Hälfte in eine Porzellanschale gegossen. In ersterem er- die Flamme sehr bald, in der Porzellanschale dagegen brennt sie fort. Mit hnlichem A. gelingt der Versuch nicht. (Z. physik.-chem. Unterr. **6**. 284—88. Berlin.) WACHTER.

Organische Chemie.

A. Kessler, *Über die Einwirkung von Jod auf Natriumpropylat* (vgl. **90**. I. 796). ntsteht ein Körper $C_9H_{20}O_3$, K_{26-28}. 111—114°, unl. in W., von charakteristischem ch, welcher mit Essigsäure im Rohr in Essigsäurepropylester und wahrscheinlich ropionaldehyd zerfällt. Demnach wäre der Körper $C_9H_{20}O_3$ ein Äthylderivat Oxypropionaldehyds:

$$C_2H_5(OC_3H_7).CH<\begin{matrix}OH\\OC_3H_7\end{matrix}.$$

r. Chem. [2.] **48**. 236—40. Februar. Lab. Prof. WERIGO. Univ. Odessa.) FROMM.

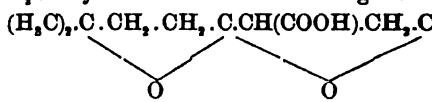
Joh. Walter, *Zur Kenntnis des Orthoameisensäureäthylesters.* Der Orthoensäureäthylester läſst sich auch mit NaOH in wss. Lsg. herstellen. Die tigsten Bedingungen hierfür stehen aber noch nicht fest. Mit Diphenylamin ert der Ester nicht, wohl aber kondensiert er sich mit Methyldiphenylamin zu ethyltriphenylparaleukanilin. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 231—35. Juli. Basel.) FROMM.

T. Ström, *Über die Einwirkung von Natriumäthylat und Ammoniak auf Isolakton* (vergl. **92**. I. 926). Mit Natriumäthylat entsteht aus dem Isocaprolakton n einer flüchtigen Säure (γ-Oxäthylisocapronsäure?) *Diisohexolakton*, F. 103,8°, lose Krystalle aus Ä., sll. in Chlf., Bzl., ll. in CS_2 und A., wl. in W.

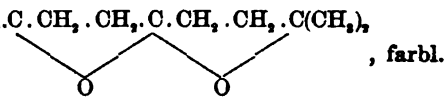
$$2(H_3C)_2C.CH_2.CH_2 \atop \dot{O}\ .\ \dot{C}O = H_2O + (H_3C)_2.C.CH_2.C : C\ .\ O \atop \dot{O}\ .\ \dot{C}O\ \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}(CH_3)_2$$

Isocaprolakton Diisohexolakton

Diisohexolakton geht mit Alkalien in *Tetramethyloxetoncarbonsäure* über, welche aus W. mit $^1/_2$ Mol. H_2O krystallisiert und wasserhaltig bei 81°, wasserfrei bei 1[illegible] schm. Diese Säure,



$(H_3C)_2.C.CH_2.CH_2.C.CH(COOH).CH_2.C(CH_3)_2$, ist ll. in Chl[illegible] sll. in Bzl., Ä. und A. und verliert schon beim Kochen mit W. CO_2 u. bildet Ist[illegible]



$(H_3C)_2.C.CH_2.CH_2.C.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2$ *methyloxeton*, farbl. Fl., K. 178,5°, leicht als W., swl. in W., noch weniger l. in w. W., reduziert langsam alkal. Silber[illegible] Aus Isocaprolakton u. NH_3 entsteht *γ-Oxisocapronamid*, Blättchen aus Chlf., F. [illegible] fast unl. in Ä., sll. in A., unl. in CS_2 und Bzl., wird von HCl oder durch Erh[illegible] in Lakton und NH_3, von heifser NaOH in Oxisocapronsäure und NH_3 [illegible] γ-oxisocapronsaures Ammoniak, F. 127°, entsteht aus dem Bariumsalz und Am[illegible] sulfat. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 209—22. Juli. Christiania.) FROMM.

Gustav Pum, *Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernstein-säureester.* Vf. erhält andere Resultate als MICHAEL und MAISCH (**92**. II. [illegible] Bei Einw. eines Moleküls Natriumäthylat wird nur HBr abgespalten, bei Ein[illegible] von zwei Molekülen neben wenig Acetylendicarbonsäureester in der Haupt[illegible] Äthoxylmaleïnsäureester gebildet. Der Nachweis wird vom Vf. durch Verseif[illegible] der Ester und Darst. der freien Säuren geführt. Die bisher unbekannte Äth[illegible] *maleïnsäure*, F. 144—147°, bildet u. Mk. Nadeln, sll. in W., A. u. Ä. Das Gem[illegible] der Ester beider Säuren giebt, mit Brom versetzt, nach vielen Verlusten durch [illegible] und Dest. immerhin noch so viel Dibrommaleïnsäureäthylester, K. 160—165°, [illegible] daraus wahrscheinlich wird, dafs auch der Äthoxylmaleïnsäureester ein Bromaddi[illegible] prod. liefert, und dieses unter weitergehender Zers. teilweise in Dibrommaleïn[illegible] ester übergeht. (Monatshefte f. Chemie **14**. 491—500. 25/8. [13/7.*] Chem. I[illegible] Univ. Graz.) FROMM.

Zd. H. Skraup, *Über das Verhalten der Maleïnsäure beim Erhitzen.* [illegible] polemisiert gegen TANATAR (**93**. I. 206) und weist experimentell wiederholt [illegible] dafs auch bei Abwesenheit von W. aus Maleïnsäure beim Erhitzen Äpfelsäure neb[illegible] Fumarsäure entsteht. (Monatshefte f. Chemie **14**. 501—4. 25/8. [13/7.*] Chem. I[illegible] Univ. Graz.) FROMM.

Zd. H. Skraup, *Über Isomerien in der Schleimsäurereihe.* Vf. entdeckt in d[illegible] Prod. der Einw. von Acetylchlorid auf Schleimsäurediäthylester (vgl. WERIGO, LIEBIG[illegible] Ann. **192**. 185) zwei Isomere. *α-Tetraacetylschleimsäurediäthylester*, F. 189°, entsteht vor-wiegend bei kurzer Reaktionsdauer ohne Druck, er ist schwerer l. in Aceton, als d[illegible] *β-Tetraacetylschleimsäurediäthylester*, F. 122°, welcher bei längerer Reaktionsdau[illegible] unter Druck vorwiegend entsteht. Beide Körper zeigen gleiche Molekulargröfse, beide enthalten vier Acetylreste neben zwei Äthylgruppen. Von allen angewendeten Mitteln war nur HCl in Eg.-Lsg. im stande, einen Körper in den anderen zu verwandeln, und zwar den höher schmelzenden in den niedriger schmelzenden. Durch die Ver-seifung mit Mineralsäuren gehen beide Körper in Schleimsäure über, Alkalien ver-wandeln beide Körper nur zum Teil in Schleimsäure, zum anderen Teil in Ester-säuren, die wenig Unterschied zeigen. Ammoniak bildet neben anderen Produkten Schleimsäureamid. Benzylamin bildet aus der β-Verb. neben dem Äthyläther d[illegible]

Tetraacetylbenzylaminsäure, F. 182—184°, ein Öl, wahrscheinlich Tetraacetyldibenzylschleimsäureamid; aus der α-Verb. entsteht unter denselben Bedingungen nur ein Öl neben unveränderter α-Verb. Benzoylchlorid reagiert auf Schleimsäureäthylester unter Bildung zweier nicht isomerer Benzoylester, des Tetrabenzoylesters, F. 124°, und des Dibenzoylesters, F. 174°. Die Tetraacetylschleimsäure aus Schleimsäure und Essigsäureanhydrid bei Ggw. von H_2SO_4 schm. bei 243°. Vf. glaubt, daſs sich die Isomerie der Tetraacetylschleimsäureester durch Drehungen der Kohlenstoffatome in dem Sinne, wie V. Meyer sie ursprünglich zur Erklärung der Isomerien bei den Benziloximen angenommen hat, erklären lassen, u. daſs die beiden Körper strukturidentisch sind. (Monatshefte f. Chemie **14**. 470—90. 25/8. [13/7.*] Chem. Institut. Univ. Graz.) Fromm.

P. Freundler, *Einfluſs der Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen der Weinsäureäther.* (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 680—86. — C. **93**. II. 65.) Arendt.

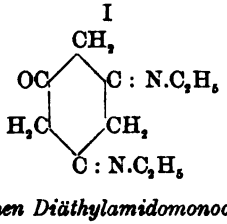
F. Mierau, *Invertase in Bananen* (vergl. S. 535). Vf. beweist auch durch polaristrobometrische Verss., daſs die Invertase in den Bananen in erheblicher Menge vorkommt. (Chem.-Ztg. **17**. 1238. 6/7.) Fromm.

V. Griessmayer, *Über die Verflüchtigung des Dextrinbegriffes.* Nach einer historischen Übersicht über die verschiedenen Arbeiten über Dextrine stellt Vf. fest, daſs von den zahlreich beschriebenen Dextrinen nach 22jährigem Studium nur Amylodextrin, Maltodextrin und ein Achroodextrin übrig geblieben sind. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 225—30. 7/8.) Fromm.

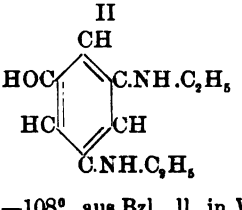
A. Brochet, *Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen.* (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 687—90. — C. **93**. II. 429.) Arendt.

Jacques Pollak, *Über Amidoderivate des Phloroglucins.* 1 Mol. Phloroglucin und 2 Mol. Äthylamin werden im Rohr in einer Atmosphäre von Wassertoff zwei Stunden auf 110—120° erhitzt. Der Röhreninhalt, teils aus einem krystallisierenden Öl, teils aus einer wss. Lsg. bestehend, wird mit HCl angesäuert und in vacuo eingedunstet. Hierbei entsteht das HCl-Salz eines Diäthylamidomonooxybenzols, F. 199 bis 201°, trikline Krystalle, dessen Platindoppelverb. mit H_2O krystallisiert. Mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Salz ein Triacetylprod., F. 92—95°, aus Bzl. (F. 80—85°, aus Ä.), welches bei der Behandlung mit Magnesia, Kalk oder W. im Rohr bei 160—180° in ein Diacetylprod., monokline Krystalle, F. 195°, wl. in W., übergeht. Eine Entfernung der übrigen zwei Acetylgruppen ohne tiefgreifende Zers. ist nicht zu erreichen. Das Diacetylprod. enthält eine Hydroxylgruppe und geht bei der Behandlung mit alkoh. KOH und Jodäthyl in ein Äthoxylderivat, F. 65—67°, aus Bzl., über. Mit Kaliumnitrit reagiert das salzsaure Salz unter Bildung eines Dinitrosoderivates des symmetrischen Diäthylamidomonooxybenzols, F. 136—138°, sll. in A., Chlf. und Essigäther, zl. in Ä. und Bzl., wl. in W. Die Darst. des freien

I



II

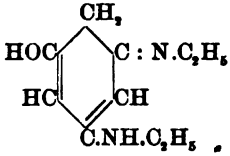


symmetrischen Diäthylamidomonooxybenzols, F. 106—108°, aus Bzl., ll. in W., A., A., Aceton, sehr leicht an der Luft zersetzlich, gelingt, wenn man einen Überschuſs an Äthylamin vermeidet. Aus dem Verhalten dieser Verbb. schlieſst Vf., daſs die Rk. zwischen Phloroglucin u. Äthylamin in erster Phase zu dem labilen Zwischenprod. I

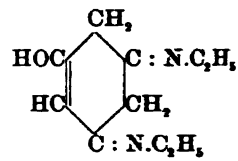
führt, welches alsbald in eine der drei tautomeren Formeln, II, III u. IV, ü
Vf. neigt der Ansicht zu, daſs in den meisten Rkk. die Formel II zu Grunde
werden muſs, obwohl die feste Bindung der zwei Acetylgruppen für die Fo
zu sprechen scheint.

Die Einw. von NH_3 auf Phloroglucin giebt bei Einhaltung gewisser Vo
maſsregeln das Phloramin von HLASIWETZ, F. 146—152°, Nadeln aus W. Di
seiner Konstitution nach *symmetrisches Amidodioxybenzol* (m-Amidoresorcin).

III



IV



HCl-Salz ist bei 260° noch nicht geschmolzen u. kryst. mit H_2O: Essigsäure
verwandelt das Phloramin in ein Triacetylprod., F. 119—121°, l. in Bzl., unl.
Bei längerer Einw. von NH_3 auf Phloroglucin entsteht *symmetrisches Dio*
benzol, luftempfindliche Krystalle, F. 168—170°, ll. in W., l. in A., wl. in Ä.,
mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, F. 201—204°, giebt. (Monatshefte f. C
14. 401—27. 25/8. [22/6.*] I. Univ.-Lab. Wien.) Fr

Wilhelm Heinisch, *Über das Verhalten des veratrumsauren Kalkes*
trockenen Destillation. Im Destillat werden gefunden Veratrumsäuremeth
F. 58°, K. 283°; Veratrol neben wenig Guajakol und Veratrumsäure. Im Rü
konnte eine geringe Menge Brenzkatechin nachgewiesen werden. (Monats
Chemie **14**. 455—461. 25/8. [6/7.*] Chem. Lab. Univ. Prag.) Fr

Causse, *Über das Wismutsubgallat (Dermatol).* (Bull. Soc. Chim. Paris
bis 706. — C. **93**. II. 432.) Ar

Adolf Baeyer, *Über die Konstitution des Benzols.* (8. Abhandlung.) V
Villiger, *Über die Hexahydroisophtalsäure.* Zur Vervollständigung der U
BAEYER's (**90**. I. 638; **90**. II. 237. 435; **92**. I. 28; **92**. II. 166) der Red
prodd. der Terephtalsäure und der Phtalsäure nahm Vf. die Reduktion der Is
säure in Angriff. Als Resultat ergab sich der Nachweis der Identität der
phtalsäure und der von PERKIN (**92**. I. 15) synthetisch dargestellten Hexahy
phtalsäure. Die Darstellung der Isophtalsäure geschah nach der von BAEY
Gewinnung der Terephtalsäure angewandten Methode: Behandeln von sd.
mit trockenem Brom (mehr als 2 Mol.), Überführen des Prod. in m-Xylylen
(gelbes, fruchtartig riechendes Öl) mittels Kaliumacetat, und Oxydation des
Ätznatronlsg. übergossenen Diacetats mittels h. Kaliumpermanganatlsg. zu Is
säure (Ausbeute an reiner Säure höchstens 100% des angewandten m-Xylols).
m-Säure beigemengte Terephtalsäure wurde nach FITTIG mittels $BaCO_3$ als in
unl. Bariumsalz abgeschieden.

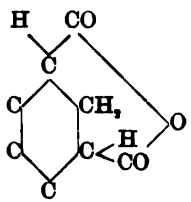
Die Reduktion der Isophtalsäure geschah nach der Methode von ASCH
II. 298. 858) bei 40—50°. Isophtalsäure (40 g) wurde mit krystall. Soda (70
300 ccm W. gelöst, durch die auf 40—50° erwärmte Lsg. ein mäſsiger Kohle
strom geleitet u. zugleich die Lsg. mit 3%ig. Natriumamalgam (ca. 2 kg im
behandelt. Das Rohprod. war offenbar ein Gemenge verschiedener Hydro
säuren, jedoch konnte aus demselben keine einheitliche Säure isoliert werden.

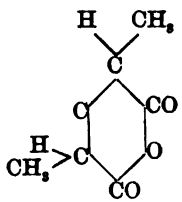
Zur Darst. der Hexahydrosäure wurde letzteres Rohprod. mittels Brom
stoffsäure (bei 0° gesättigt) bei Wasserbadtemperatur (Rohr) in das Hydro
(dickes braunes Öl) übergeführt und dieses am besten mittels Natriumamalg

duziert. Es resultierte ein Gemenge der beiden geometrisch isomeren Hexahydroisophtalsäuren, deren Trennung nach der PERKIN'schen Methode mit Hilfe ihrer Calciumsalze geschah. Das wl., blendend weiſse Calciumsalz der höher schmelzenden (maleïnoiden) Säure (F. 161—163°, flache Prismen aus h. Salzsäure) scheidet sich beinahe quantitativ ab, u. wird dann aus der Mutterlauge die leichter l. PERKIN'sche Trans-Säure (F. 118—120°) gewonnen. Sowohl die cis- als auch die trans-Hexahydroisophtalsäure liefern mit Acetylchlorid dasselbe *Anhydrid*, welches mit h. W. reine cis-Säure (F. 161—163°) giebt.

Beim Erhitzen (180°) mit konz. Salzsäure wird keine der beiden Säuren vollständig in die andere übergeführt, sondern es resultiert immer ein Gemisch beider Isomeren, und zwar unter Vorherrschen der cis-Säure.

Die Hexahydroisophtalsäure verhält sich in manchen Punkten, besonders in bezug auf die Anhydride der sym. Dimethylglutarsäure (**91**. I. 612) sehr ähnlich, und gilt nach BAEYER daher für alle drei Benzoldicarbonsäuren der Satz, daſs die Hexahydroderivate derselben sich genau wie die entsprechenden Säuren der aliphatischen Gruppe verhalten, welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen zwischen den Carboxylen enthalten. Also sind analog: die s-Dimethyladipinsäure der Hexahydroterephtalsäure, die s-Dimethylglutarsäure der Hexahydroisophtalsäure, die s-Dimethylbernsteinsäure der Hexahydrophtalsäure. Diese Übereinstimmung läſst sich nach BAEYER wohl bei der Hexahydroterephtalsäure und der Hexahydrophtalsäure, nicht aber bei der Hexahydroisophtalsäure unter Annahme einer ringförmigen Struktur des Hexamethylens erklären. Die räumlichen Verhältnisse sind bei dem Anhydrid der Dimethylglutarsäure und dem Anhydrid der Hexahydroisophtalsäure gänzlich verschieden:





Man muſs daher annehmen, daſs das Hexamethylen, auch wenn es für gewöhnlich kreisförmig ist, sich doch ebenso leicht wie eine offene Kette verbiegen läſst, und daher sowohl in chemischer (BAMBERGER) als auch in stereochemischer Beziehung der aliphatischen Gruppe entspricht.

Da das Camphersäureanhydrid ebenso wie das der Hexahydroisophtalsäure höher schm. als die Säure, so gewinnt die Ansicht des Vorhandenseins eines Glutarsäureanhydridringes in jenem an Wahrscheinlichkeit. (LIEBIG's Ann. **276**. 255—65. 18/8. [25/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Ad. Claus, *p-Chlor-o-toluidin (Berichtigung)*. Nach der Mitteilung von CLAUS und STAPELBERG (**93**. I. 1065) über p-Chlor-o-toluylsäure hat das aus dem Acet-o-toluid mittels Chlorkalk dargestellte p-Chlor-o-toluidin den F. 16°, während derselbe nach früheren Angaben 29° beträgt. Letzterer erwies sich bei erneuter Unters. als richtig, indem durch wiederholte, rasche Destillation, durch welche offenbar die verunreinigende Substanz zerstört wird, der Körper in farblosen Krystallen (aus A.) vom F. 29—30° erhalten wurde. Wie HARTMANN durch Darst. des p-Chlor-o-tolunitrils aus dem reinen bei 29° schm. p-Chlor-o-toluidin bewies, hatte die Verunreinigung in dem bei 16° schm. Körper auf die von CLAUS u. STAPELBERG dargestellten Derivate keinen Einfluſs. Das gleiche gilt von den übrigen Rkk. (LIEBIG's Ann. **276**. 347 bis 349. 18/8. [28/7.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

K. Jedlicka, *Einwirkung von Äthylendiamin auf Nitrophenole, deren Äther und korrespondierende Halogenverbindungen* (Inaug. Diss. d. Vf. Zürich 1891). Vf. stellt fest, daſs die freien Nitrophenole schlecht oder gar nicht mit Äthylendiamin reagieren, besser ihre Methyläther, und zwar um so mehr, je mehr Nitrogruppen sie enthalten. Am besten kondensieren sich die Chlor- und Bromnitrobenzole, und zwar auch diese um so leichter, je mehr Nitrogruppen sie enthalten. Aus o-Nitrophenolmethyläther oder aus o-Bromnitrobenzol und Äthylendiamin entsteht *Di-o-nitrodiphenyläthylendiamin*, $C_2H_4(NH.C_6H_4NO_2)_2$, orangerote Nädelchen, F. 190°, unl. in W. u. kaltem A., wl. in w. A., l. in w. Bzl. Aus p-Nitrophenol, oder besser aus dessen Methyläther oder aus p-Bromnitrobenzol und Äthylendiamin entsteht *Di-p-nitrodiphenyläthylendiamin*, F. 216°, unl. in W., A., Ä., Bzl., Cumol, ll. in heiſsem Nitrobenzol. Aus Dinitrophenolmethyläther (1 : 2 : 4) oder aus dem entsprechenden Bromdinitrobenzol entsteht mit Äthylendiamin *Tetranitrodiphenyläthylendiamin*, F. 302°, citronengelbes Pulver, ll. in heiſsem Nitrobenzol. Aus Dinitrotertiärbutylphenolmethyläther ($OH : NO_2 : C_4H_9 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) u. Äthylendiamin entsteht *Tetranitrodibutylphenyläthylendiamin*, F. 174—175°, unl. in W. und kaltem A., wl. in w. A., l. in w. Bzl. Aus Pikrinsäuremethyläther oder Pikrylchlorid und Äthylendiamin entsteht *Dipikryläthylendiamin*, F. 230°, sll. in w. Nitrobenzol. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 193 bis 208. 7/8. Lab. Prof. Merz. Zürich.) Fromm.

Prud'homme und **C. Rabaut**, *Konstitution der Farbstoffe der Fuchsingruppe.* (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 710—14. — C. **93**. II. 437.) Arendt.

Ad. Claus und **J. Beckenkamp** (131), *Zur Kenntnis des Phenylakridins* (vergl. **92**. II. 527). Vff. stellen fest, daſs die gelbe u. die farblose Modifikation des Phenylakridins nicht nur in chemischem, sondern auch in krystallographischem Sinne identisch sind. (J. pr. Chem. [2.] **48**. 222—25. 7/8. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) Fromm.

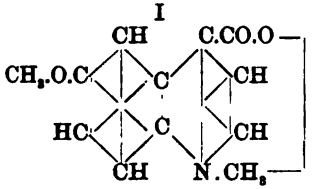
Adolf Claus, *Über Alkyl- und Alkylenderivate substituierter Cinchoninsäuren.* (2. Abhandlung.) In Fortsetzung der Unterss. des Vfs. (**92**. II. 480) zeigte sich die Voraussetzung bestätigt, daſs bei substituierten Cinchoninsäuren durch das Vorhandensein bestimmter Substituenten in ähnlicher Weise hinsichtlich der Umsetzung ihrer Alkylate Unterschiede auftreten, wie solche für die basischen Derivate des Chinolins u. Isochinolins (**92**. II. 480) nachgewiesen wurden, und ferner, daſs in den einzelnen Betainen auf Grund ihrer verschiedenen Substitution der Unterschied der beiden Arten von quaternären Chinoliniumbasen in eigenartigen Rkk. hervortritt.

Durch die von Stohr (s. u.) erhaltenen Resultate werden die gegen die Unterss. Kickelhayn's u. Gabriel's (**92**. II. 480) erfolgten Angriffe am einfachsten zurückgewiesen. (Liebig's Ann. **276**. 266—67. 18/8. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

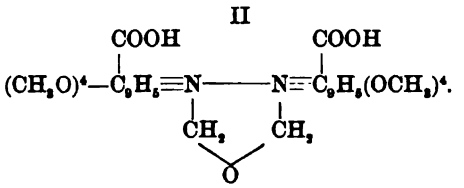
Adolf Claus und **Fr. Stohr**, *Über Alkylderivate der Chininsäure.* Die beiden Halogenmethylate: *Chininsäurejodmethylat*, $(CH_3O)^4.C_9H_5(CO_2H)N.CH_3J$ (F. 205° unter Zers., gelbe, glänzende Säulen und Nadeln aus A. oder h. W.; Blättchen aus A. mittels Ä.), erhalten aus Chininsäure und Jodmethylüberschuſs bei 130° (Rohr; 4 Stunden) und *Chininsäurechlormethylat*, $(CH_3O)^4.C_9H_5(CO_2H)N.CH_3Cl$ (F. 215°, gelbe, glänzende Nadeln, ll. in W.), erhalten aus dem Jodmethylat mittels Chlorsilber, liefern folgende Derivate: 1. *Sulfomethylat*, $[(CH_3O)^4.C_9H_5(CO_2H)N]_2.(CH_3)_2SO_4$ (F. 245°, gelbe, glänzende Nadeln und Säulen, lösl. in W.), mittels Silbersulfat. — 2. *Methylnitrat*, $(CH_3O)^4.C_9H_5(CO_2H)N(CH_3)(NO_3)$ (F. 192°, glasglänzende, gelbe Säulchen, ll. in W., A.), mittels Silbernitrat. — 3. *Chininsäuremethylbetain* (I) (F. 194°; gegen 190° bemerkbare Zers., fast farblose, gelbliche, glasglänzende Nädelchen aus A.; Schüppchen aus A. mittels Ä.; unl. in Ä.; ll. in W.), aus den Halogenmethylaten mittels Silberoxyd, ferner erhalten aus obigem Sulfomethylat mittels Ätz-

barytlsg., nicht aber mittels Alkalien, da diese auf die entstandenen Cinchoninsäurebetaine weiter zersetzend einwirken. Die Lagg. des p-Methoxycinchoninsäuremethylbetains reagieren neutral und geben mit Säuren (äquivalente Menge) Salze, welche mit den aus Chininsäurejodmethylat und Silbersalzen erhaltenen Methylaten (s. o.) identisch sind. — 4. *Methylen-p-methoxycinchoxinsäure (Methylenchininoxinsäure)* (II) $(C_{13}H_{11}NO_3)_2O$ (F. 282°, zitronengelbe, glänzende Nadeln aus h. A.; zll. in A.; swl. in W.; im frisch gefällten Zustande l. in Ä., im trockenem Zustande unl. in Ä.), erhalten durch Lösen der Methylate der Chininsäure mit mäfsig verd. Kalilauge und Fällen der roten Lsg. mit verd. Mineralsäuren.

I

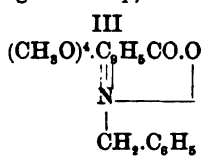


II

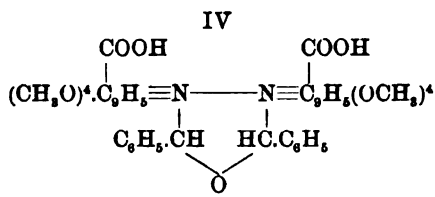


Salze derselben: a. *Silbersalz*, $[AgO.OC.C_9H_5(OCH_3)N{=}CH_2]_2O$, gelblich-grauer Nd.; b. *Kupfersalz*, grüner Nd., wenn trocken feurig malachitgrün. — *Chininsäurebromäthylat*, $(CH_3O)^4.C_9H_5(CO_2H)N.C_2H_5Br$ (F. 210°, gelbliche Nädelchen aus A.), aus den Komponenten bei 140° (Rohr, 4—5 Stunden). — *Chininsäurebrompropylat*, $(CH_3O)^4C_9H_5(CO_2H)N.C_3H_7Br$ (F. 192°, gelbe Nädelchen), mittels normalen Propylbromids. — *Chininsäurebrombenzylat*, $(CH_3O)^4.C_9H_5(CO_2H)NBr(CH_2.C_6H_5)$ (F. 149° unter Zers.; gelbe, glänzende Nadeln aus A.; unl. in Ä., Chlf., Bzl. etc.), erhalten aus Chininsäure und Benzylbromid (nicht zu grofser Überschufs) bei nicht über 130° (Rohr, einige Stunden), liefert als Derivate: 1. *Chininsäurebenzylbetaïn* (III), (F. 159°, glasglänzende Prismen in Rosetten u. massive Säulen von helltopasähnlicher Farbe; all. in W.; l. in A.; unl. in Ä., Bzl. etc.), erhalten aus dem Brombenzylat in W. mittels frisch gefällten feuchten Silberoxyds, bildet Salze, welche mit den aus den entsprechenden Benzylaten der Chininsäure gewonnenen identisch sind. — 2. *Benzyliden-p-methoxycinchoxinsäure (Benzylidenchininoxinsäure)* (IV) (F. 270°, gelbe, durchsichtige, glänzende Nadeln aus A. von den Eigenschaften der Methylenverb.), analog der Methylenverbindung dargestellt, liefert ein bräunlichgelbes *Silbersalz* und ein hellgrünes *Kupfersalz*.

III



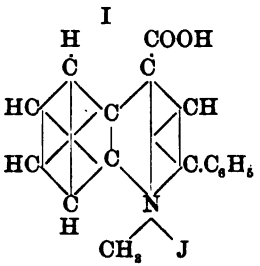
IV

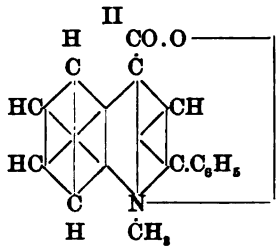


(Liebig's Ann. **276**. 267—81. 18/8. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Adolf Claus und **Br. Büttner**, *Über Alkylderivate der α-Phenylcinchoninsäure.* Das *α-Phenylcinchoninsäurejodmethylat* (I) (F. unscharf, unter Zers. bei 182—186°, färbt sich kurz über 100° braun; dunkelgranatrote Tafeln und Rhomben aus W.; kupferfarbene, glänzende Schuppen aus absol. A.; orangerote Nadeln aus A. mittels Ä.), aus den Komponenten bei 130° (4—5 Stunden; Rohr) erhalten, liefert als Derivate: 1. *α*-Phenylcinchoninsäurechlormethylat, $C_9H_5(C_6H_5)^\alpha(CO_2H)^\gamma N.CH_2Cl + 2H_2O$ (F. 209—210° unter Zers.; färbt sich bei über 100° dunkel, bei gegen 140° intensiv grün; schwach gelbliche, glasglänzende Prismen aus W.; fast farblose Schüppchen aus abs. A. mittels Ä.), aus dem Jodmethylat mittels Chlorsilber. — 2. *Sulfomethylat*,

$[C_9H_5(C_6H_5)^{\alpha}(CO_2H)^{\gamma}N]_2(CH_2)_2SO_4 + xH_2O$ (schwach gelbe, glasglänzende, rhombische Tafeln und Prismen), erhalten aus dem Jodmethyat mittels Silbersulfat. — 3. *α-Phenylcinchoninsäuremethylbetaïn* (II) (F. 220—221° unter Aufschäumen; farblose, coffeïnartige Nadeln aus A. durch Zusatz von Ä. bis zur bleibenden milchigen Fällung; durchsichtige, glasglänzende Prismen und Tafeln mit $1H_2O$ aus W.; rhombische gelbe Tafeln aus A.), erhalten aus konz. wss.-alkohol. Lsg. des Jodmethylats





mittels frisch gefällten, feuchten Silberoxyds, schmeckt sehr bitter, bildet grüne und blaue Farbstoffe, verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche mit den aus dem Jodmethylat mittels entsprechender Silbersalze erhaltenen Alkylen identisch sind. Das *salzsaure Salz* hat 2 Mol. H_2O. — Durch Erhitzen (100°; 1,5—2 Stunden; Rohr) mit Jodmethyl verbindet sich das Methylbetaïn mit diesem additionell zu *α-Phenylcinchoninsäuremethylbetaïnjodmethylat*, $C_9H_5(C_6H_5)(CO_2CH_3)N.CH_3J$ (F. 160—165° unter Aufschäumen und Zers.; glänzende, rote Nädelchen aus W., A.), indem die Betaïnbindung einerseits in eine Jodammonium-, andererseits in eine Carbonsäuremethylesterbindung übergeführt wird. Solche Verbb., von Claus *„Alkylesteralkylate"* genannt, finden sich in der Litteratur als Derivate einzelner Carbonsäuren der Pyridinreihe aufgeführt; es ist jedoch nach Claus nur eine einzige derartige Verbb., das *α*-Lepidin-*β*-carbonsäureätherjodmethylat dargestellt und untersucht. Die Esteralkylate, deren Unters. Vff. fortsetzen, scheinen bei Einw. von Silberoxyd wieder Betaïne zu bilden.

Beim Versetzen der verd. wss. Lsg. des *α*-Phenylcinchoninsäuremethylbetaïns mit Alkali entsteht eine gelbrote Lsg., aus welcher durch Mineralsäuren kein Nd. abgeschieden wird, sondern das Methylbetaïn wieder gewonnen werden kann. Dampft man die alkal. Lsg. ein und säuert dann mit Mineralsäuren an, so entsteht ein dunkel gefärbter Nd., offenbar ein Oxydationsderivat. Es wird demnach durch den Eintritt eines Phenylrestes in die *α*-Stellung des Chinolinkernes eine wesentliche Veränderung in dem Verhalten der Cinchoninsäurebetaïne (s. auch vorige Abhandlg.) gegen Alkalien hervorgerufen. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse sind schon Unterss. nach verschiedenen Richtungen in Angriff genommen. (Liebig's Ann. **276**. 282—95. 18/8. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

O. Hesse, *Über Hydrocoton und Derivate desselben*. Wie Jobst u. Vf. zeigten, geben mehrere Bestandteile der Paracotorinde (Bolivia) mit schmelzendem Kalihydrat eine flüchtige Substanz, das *Hydrocoton*, $C_9H_{12}O_3$, über welches auch Ciamician und Silber (**92**. I. 751) arbeiteten. Die Resultate der letzteren werden durch die Unterss. des Vfs. teils bestätigt, teils ergänzt. Das Hydrocoton besitzt nach der Beckmann'schen Gefriermethode die Molekularformel $C_9H_{12}O_3$ und ist *Trimethylphloroglucin*, $C_6H_3(OCH_3)_3^{1.3.5}H^4$, wie sich aus der Einw. von Salzsäure (D. 1,125—1,189; Rohr; 140°) ergiebt. Zunächst entsteht hierbei nach Rk. I. Phloroglucin, welches bei einigermaßen konz. Säure in der Hauptsache sofort nach IV [Triphloroglucichlorid, $C_{18}H_{18}ClO_6 + 2{,}5H_2O$ (feurig, orangerote Nadeln, unl. in Ä., Chlf.; ll. in Natronlauge, Ammoniak, abs. A.; durch sd. W. unter Bildung von Triphloroglucid zersetzt);

Triphloroglucid, $C_{18}H_{14}O_7 + 2H_2O$ (dunkelgelbes, krystallinisches Pulver; ll. in Natronlauge, Ammoniak; swl. in h. A.)] u. V [$nC_6H_6O_3 - nH_2O + HCl$ (tief orangerot, amorph; ll. in A.; färbt die Haut, Wolle, Leinen intensiv gelb)] weiter verändert wird; aufserdem entsteht noch nach Gleichung II *Phloroglucan*, $C_6H_4O_2$ (F. 118°, glänzende, farblose Nadeln aus sd. W. oder h. verd. A.), resp. nach III der Körper $C_{12}H_{10}O_5$. Als gasförmiger Körper entsteht Chlormethyl:

$$\text{I. } C_9H_{12}O_3 + 3HCl = C_6H_6O_3 + 3CH_3Cl.$$
$$\text{II. } C_6H_6O_3 - H_2O = C_6H_4O_2.$$
$$\text{III. } 2C_6H_6O_3 - H_2O = C_{12}H_{10}O_5.$$
$$\text{IV. a. } 3C_6H_6O_3 - 2H_2O = C_{18}H_{14}O_7.$$
$$\text{IV. b. beziehungsweise } 3C_6H_6O_3 + HCl - 3H_2O = C_{18}H_{13}ClO_6.$$
$$\text{V. (wahrscheinlich) } nC_6H_6O_3 - (n-1)H_2O, \text{ resp. } nC_6H_6O_3 + HCl - nH_2O.$$

Weitere Derivate des *Hydrocotons*: 1. Monobromderivat, $C_9H_{11}BrO_3$ (F. 99°, farblose Nadeln aus h. verd. A.). — 2. Dibromderivat, $C_9H_{10}Br_2O_3$ (F. 133°, weifse Blätter aus A.). — 3. *Cotochinon* (*symmetrisches Dimethoxychinon* nach WILL **88**. 401), $C_6H_2.O^1.(OCH_3)^2.O^4.(OCH_3)^5$ (F. 243° im ROTH'schen Apparat, statt F. 249°; gelbe Prismen aus Eg. oder durch Sublimation), durch Oxydation mittels Chromsäure unter Kühlung (Eisessig-Lsg.). — 4. *Cotohydrochinon* (*s-Dimethoxyhydrochinon*), $C_6H_2(OH)^1(OCH_3)^2(OH)^4(OCH_3)^5$ (F. 159 statt 158°, resp. 160°, farblose, spiefsige Krystalle aus Eg.), durch Reduktion des Chinons in Eg. mittels SO_2 oder besser Zn-Pulver. — 5. *Diacetylcotohydrochinon*, $C_6H_2(C_2H_3O)_2O_4$ (F. 128° in Übereinstimmung mit HOFMANN; farblose Blättchen aus h. verd. A.). — 6. *Cotochinhydron*, $C_8H_{10}O_4.C_6H_6O_4$ (morgenrote Prismen aus Eg.), aus gleichen Mol. Cotochinon und Cotohydrochinon oder durch Erhitzen von Cotohydrochinon mit verd. Salpetersäure. — 7. *Tetraoxymethylbenzol* (F. 48°, Nadeln; WILL), aus Cotohydrochinon in Methylalkohol mittels CH_3J u. KOH. — 8. Nitrocoton (Hexamethyldinitrodiphloroglucin), $C_{18}H_{20}(NO_2)_2O_6$ (prächtiger, aber sich leicht zersetzender Farbstoff), aus Hydrocoton mittels HNO_3, wird von WILL als das Nitrat einer farblosen Base angesprochen. — 9. *Benzoylhydrocoton* (*Benzotrimethylphloroglucin*), $C_6H_2(OCH_3)^1(OCH_3)^3(COC_6H_5)^4(OCH_3)^5$, u. *i-Benzoylhydrocoton*, $C_6H(COC_6H_5)(OCH_3)_3^{1.2.5}H^4$ (F. 115°, farblose Blätter aus sd. Weingeist), Bestandteile der Paracotorinde. In letzterer fanden Vf. u JOBST ferner Oxyleucotin und Leucotin, $C_{17}H_{16}O_5$, von welchen nach CIAMICIAN u. SILBER das erstere Piperonylhydrocoton und das letztere ein Gemenge von Piperonyl- und Benzoylhydrocoton ist. Da das Leucotin beim Schmelzen mit KOH neben etwas Ameisensäure hauptsächlich als Säure Benzoësäure liefert, so könnte demselben nach Vf. die Formel:

$$C_6H_2(OCH_3)_3^{1.2.5}(CO.CO.C_6H_5)^4$$

zukommen, und sollen hierüber weitere Verss. entscheiden.

Obige Formeln entsprechen besser den Thatsachen als die von CIAMICIAN und SILBER aufgestellten. Sie gründen sich darauf, dafs im Hydrocoton eine Methoxylgruppe (resp. im Phloroglucin eine Hydroxylgruppe) gegenüber den beiden anderen weniger beständig ist, dafs an diesem Punkte die Rk. eintritt, dafs der in p-Stellung befindliche Wasserstoff anscheinend in Mitleidenschaft gezogen und dafs schliefslich an der Unveränderlichkeit der Stellung dieses Punktes festgehalten wird. (LIEBIG's Ann. **276**. 328—42. 18/8. [27/5.].) WACHTER.

O. Hesse, *Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrats und Schmelzpunktsbestimmung überhaupt*. Vf. wendet sich gegen die Behauptung KINZEL's, dafs das reine Cocaïnchlorhydrat bei 200—202° schmelze, u. ein niedrigerer Schmelzpunkt desselben Verunreinigung mit einem Nebenalkaloid anzeige. Präparate von reinem, salzsaurem Cocaïn der verschiedensten deutschen Herkunft ergaben in Über-

einstimmung mit den früheren Versuchen des Vfs. bei der Prüfung im ROTH'schen Apparate (Substanz und Thermometer in Luft) den Schmelzpunkt zu 186°. Minimale Beimengungen von salzsaurem Cocamin oder von dem Lösungsmittel drücken den F. bis gegen 180° herab. Das Schmelzen findet unter Schäumen (Entweichen von Chlormethyl und Benzoësäuremethyläther) und Bildung von Benzoësäure und salzsaurem Anhydroecgonin statt.

Die Differenz der gefundenen F.-Werte ist in der Art der Schmelzpunktsbestimmung begründet, indem dieselben Präparate, welche im Schwefelsäurebade den F. ca. 200° zeigen, im ROTH'schen Apparate bei 186° schm. — Gleiches zeigt sich auch bei anderen Substanzen, und rührt die Differenz teils von dem verschiedenen Wärmeleitungsvermögen, teils davon her, dafs sich bei der gewöhnlichen Bestimmungsmethode die Substanz in einem Luftbade, das Quecksilbergefäfs des Thermometers dagegen in Schwefelsäure, also in einem ganz anderen Medium befindet.

Da auch die Gröfse des Quecksilbergefäfses in Betracht kommt, so sollten die Schmelzpunktsbestimmungen nicht nur im ROTH'schen Apparate, sondern auch unter Anwendung von Thermometern ausgeführt werden, welche nicht mit zu kleinen Quecksilbermengen versehen sind. (LIEBIG's Ann. **276**. 342—44. 18/8. [27/5.].) WACHTER.

A. Ladenburg, *Über die Krystallform des Scopolinplatinsalzes.* Eine Antwort an Herrn O. HESSE. Als Nachtrag zu der vom Vf. (**92**. II. 418) mitgeteilten Unters. von Hyoscin u. Scopolamin einerseits und von Pseudotropin u. Scropolin andererseits bringt Vf. die krystallographische Bestimmung (Dr. MILCH) des Scopolinplatindoppelsalzes. Dasselbe krystallisiert monosymmetrisch, und sind die Krystalle langsäulenförmig nach der Symmetrieaxe ausgebildet. Das Pseudotropinsalz krystallisiert dagegen rhombisch. Dafs beide Körper nicht identisch sind, ergab auch die Verschiedenheit der FF., des Krystallwassergehaltes u. der Zus. der wasserfreien Salze. (LIEBIG's Ann. **276**. 345—46. 18/8. [27/7.].) WACHTER.

Zd. H. Skraup, *Einige Umwandlungen des Chinins.* Das Jodwasserstoffadditionsprod. des Chinins, $C_{20}H_{24}N_2O_2(JH)_2$, verwandelt sich beim Kochen mit W. mit oder ohne Alkalien, beim Erwärmen mit alkoh. KOH, beim Umsatz mit verschiedenen Silbersalzen in ein Gemenge von jodfreien Basen, von denen die drei folgenden isoliert wurden. Sie können durch die verschiedene Löslichkeit ihrer sauren Oxalate in A. getrennt werden. Am schwersten löslich ist das Oxalat vom Nichin, welches durch Alkalien als krystallinisch erstarrendes Harz aus Legg. seiner Salze gefällt wird. — I. *Nichin* (F. 146°) krystallisiert mit $2H_2O$ und schm. dann bei 102°, es ist schwerer l. als Chinin und kann aus siedendem W. umkrystallisiert werden, mit Cl + NH_3 giebt es die Chininreaktion und fluoresziert in verd. Lsg. bei Anwendung freier H_2SO_4, HNO_3 und $(COOH)_2$. Das Nichin entspricht der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$, d. i. Chinin weniger einem C. Es gelang nachzuweisen, dafs bei der Entstehung des Nichins mit den Wasserdämpfen ein neutral reagierendes Produkt übergeht, welches Silberlsg. energisch reduziert. Da auch bei den Oxydationen des Chinins Ameisensäure, bezw. Formaldehyd gebildet wird, so hat die Entstehung von Formaldehyd bei der Hydrolyse nichts Wunderbares. Das neutrale Sulfat des Nichins krystallisiert mit $10H_2O$, das saure Sulfat ist zl. in W., wl. in verd. A., unl. in abs. A., das saure Hydrochlorat schm. bei 236—237°, das saure Jodhydrat bei 221—222°, das saure Oxalat, wl. in kaltem W. und A., schm. bei 194°. Durch die Einw. von HJ wird das Nichin in die Verb. $C_{19}H_{24}N_2O_2(HJ)_2$, unl. in Alkalien, F. 227°, verwandelt. Aus diesem Additionsprod. entsteht durch 2 Mol. alkoh. NH_3 eine Verb., welche J enthält, bei 60° schm., erstarrt und bei 165—170° abermals schm. Alkoh. Kalilauge zersetzt das Additionsprodukt zu Nichin und *Pseudonichin*, F. 208—209°, dessen Oxalat leichter l. ist, als das des Nichins. Bei längerem Erwärmen des Nichins mit HJ entsteht die methylärmere Base $C_{18}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$, F. 219—220°. Mit über-

schüssigem Jodäthyl entsteht aus dem Nichin neben einem Perjodid das Dijodäthylat des Nichins, F. 137°. Mit 1 Molekül Jodäthyl entsteht basisch jodwasserstoffsaures Nichin, F. 153—155°. Mit salpetriger Säure liefert das Nichin das Nitrat des Nitrosochinins, F. 172°. — II. *Pseudochinin*, F. 190—191°, fast unl. in W., wl. in verd. A., ll. in absol. A., fluoresziert wie Chinin in sauren Lsgg. von HNO_3, H_2SO_4 u. $(COOH)_2$ u. giebt die Chininreaktion mit Cl u. NH_3; die Base ist linksdrehend, das neutrale Nitrat schm. krystallwasserfrei bei 220°, krystallwasserhaltig um 130°, das basische Nitrat bei 175—177°, das neutrale Chlorhydrat schm. bei 256—257°. Bei der Einw. von HJ entsteht ein Additionsprod., das dem des Chinins sehr ähnlich ist und durch alkoh. KOH gleichfalls in Chinin, Pseudochinin und Nichin zerlegt wird. Vf. hält das Isochinin von LIPPMANN ud FLEISSNER für ein Gemenge, welches Pseudochinin enthält. — III. *Chinin* wird aus seinem Jodadditionsprod. bei der Hydrolyse zurückgebildet. (Monatshefte f. Chemie **14**. 428—54. 25/8. [6/7.*] Chem. Inst. Univ. Graz.)
FROMM.

M. Arthus, *Caseïne und Fibrine.* Die Caseïne (natives, durch Labferment modifiziertes, durch Labferment bei Ggw. einer Ca-Verb. gefälltes Caseïn) sind in destilliertem W. unl., in Alkalien, alkal. Erden, alkal. und Alkalierdphosphaten, Fluornatrium, Kali- und Ammonoxalat l., durch Sättigung mit Ammon- oder Mg-Sulfat in der Kälte aus ihren Lsgg. fällbar. — Sie sind weder durch Hitze, noch durch Säuren oder A. koagulierbar. Die nativen Eiweifsstoffe kann man in zwei Abteilungen trennen: 1. Die koagulierten Eiweifsstoffe: Albumine und Globuline, 2. die unkoagulierbaren Eiweifsstoffe: Caseïne. Neben Caseïn enthält die Milch noch koagulierbare Eiweifsstoffe. Fibrin l. sich in mehreren Salzlsgg., nämlich in 1%iger Fluornatriumlsg. Wird diese Lsg. erhitzt, so scheidet sich bei 52—56° ein festes Gerinnsel ab und ein zweites bei 64—75°. Die Fibrinlsg. verhält sich also wie die des Fibrinogens, das sich gleichfalls bei +56° in zwei Eiweifskörper spaltet, wovon der eine bei dieser Temperatur unl. wird, während der andere erst bei einer nennenswert höheren Temperatur koaguliert. Fibrin und Fibrinogen sind also Globuline, die eine gemeinsame, sehr wichtige Eigenschaft besitzen, sie werden bei +56° in zwei Eiweifskörper gespalten. (C. R. Soc. de Biologie 1893. 327; Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 335. 26/8.)
SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Will, *Nachweis von wilder Hefe in Brauereihefen.* In einem Autoreferate über obige Arbeit (**93**. I. 547) führt Vf. an, dafs es sich bei einer grofsen Anzahl gleichzeitig nach verschiedenen Verff. durchgeführten Analysen gezeigt habe, dafs die Weinsäuremethode ungemein scharf ist und anscheinend selbst die geringste Menge von wilder Hefe Torula, Mycoderma etc. damit sich nachweisen läfst. Bei Abwesenheit von S. apiculatus, welcher die übrigen Arten von Hefe etc. anfangs stark in der Entw. hemmt, kann die Sporenkultur schon früher, als oben angegeben, ausgeführt werden. Die direkte Übertragung von Absätzen aus Jungbieren auf den Gipsblock ergiebt keine zuverlässigen Resultate.

Eine gesättigte Lsg. von Saccharose (Syrup. simplex) wirkt ganz ähnlich wie Weinsäure. Wenn man zu dieser Saccharoselsg. nur Spuren von wilder Hefe in einem Verhältnis von 5 Tropfen auf 10 ccm des Syrupus zusetzt, so zeigen die wenigen wilden Hefezellen weit gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen die konz. Zuckerlsg., als die Brauereihefe. Frischt man die Hefe aus der Zuckerlsg. auf, so bildet sich in der Würze fast eine Reinkultur von wilder Hefe. In einigen Fällen, in welchen die gewöhnliche Methode negative Resultate lieferte, ergab das Verfahren mit Saccharose positive. Da weder die Brauereihefe, noch die in der Regel vorhandenen Bakterien

sich in der Zuckerlsg. fortpflanzen, so lassen sich selbst die geringsten Mengen wilder Hefe auf diese Weise konstatieren. Das Verf. ist schon seit einem Jahr praktischer Anwendung und bewährt sich aufs beste. (Viertelj. Fortschr. d. Nahrungsm. **8**. 36—37.) Proskauer

A. Richardson, *Der Einfluſs des Lichtes auf die Verhinderung der Fäulnis auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in organischen Flüssigkeiten.* (J. Chem. Soc. London **63**. 1109—30. — C. **93**. II. 61.) Abelmann

M. W. Beijerinck, *Über die butylalkohol. Gärung u. das Butylferment.* (Vgl. S. Der von A. Fitz (1882) als Butylgärung bezeichnete Vorgang ist die Buttersäuregärung des Zuckers. Das Ferment derselben ist dem vom Vf. entdeckten Ferment *der butylalkoholischen Gärung* sehr ähnlich, und beide gehören zu einer Gattung *Granulobacter*, deren Individuen sehr reich an Granulose sind und sich Jodlsg. stellenweise blau färben. *Granulobacter butylicum*, das eigentliche Butterferment, findet sich in Begleitung des G. saccharobutyricum, des Buttersäureferments auf der Oberfläche der Getreidekörner. Allein kommt es auf zwei nackten Gerstenarten vor, Hordeum distichon nudum und H. vulgare himalayense. Zur Zucht des Fermentes dienen Körner dieser Arten, die in demselben Jahr geerntet worden sind. Man mahlt 20 g derselben und trägt das Mehl in 100 ccm kochendes Wasser, so daſs ein Teil des Ganzen keine höhere Temperatur als 95° erhält, da die Sporen von Gr. butylicum zwischen 95 und 100° in wenigen Sekunden getötet werden. Die schädlichen Milchsäurefermente werden schon bei 70° getötet. Man läſst bei 30° gären. In der Fl. findet sich als Verunreinigung Bacillus subtilis, der aber unschädlich ist; ist das Buttersäureferment durch Beimengung anderer Getreidekörner in die gärende Fl. gekommen, so wird die Gärung des Butylfermentes unterdrückt. Aus der vergorenen M. stellt man Reinkulturen in sterilisierter Bierwürze unter Ausschluſs des Luftsauerstoffes her.

Bei der Gärung entstehen auſser CO_2 und Wasserstoff etwa 1—2 % des gewandten Mehles an Butylalkohol, so daſs eventuell dessen technische Darstellung diesem Wege möglich wäre. Die flüchtigen organischen Säuren fehlen vollständig; dadurch unterscheidet sich das Butylferment vom Buttersäureferment, welches sehr wenig Butylalkohol viel Normalbuttersäure liefert. Aus der gärenden Fl. kann durch Alkoholfällung ein Trockenpräparat herstellen, das mindestens 6 Jahre keimfähig bleibt. Das Trockenpräparat und der frische Schleim enthalten *Amylase*, deren invertierende Wirkung auf Stärkekleister sich leicht zeigen läſst. Amylase haftet nur der Oberfläche der Bakterien an, da neben ihr im Innern der Bakterien Granulose vorhanden ist. Zieht man die Granulose durch Behandeln mit konz. HCl in der Kälte, Waschen, Neutralisieren und Auskochen aus, so wird sie durch Amylase sowohl, wie durch die Diastase des Malzes in Maltose verwandelt. Die Maltase der ungegorenen Gerste führt die Granulose in Erythrodextrin und Maltose über. Die auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Maltose wird durch Bierhefe vergoren. Bei langer Aufbewahrung dringt die Amylase in die toten Bakterien ein und invertiert die Granulose. In der vergorenen Würze sterben die Bakterien in kurzer Zeit, die Sporen bleiben in der Würze länger als drei Monate, weniger als ein Jahr am Leben; nur im Trockenpräparat halten sie sich Jahre.

Die Gärwirkung und Fortpflanzung der Fermente erfolgen nur bei gänzlichem Luftabschluſs oder bei einem äuſserst kleinen Sauerstoffdrucke. Im letzteren Falle entsteht die vom Vf. als *Sauerstoffform* bezeichnete Ausbildungsart; bei dieser haben die Individuen die Form kleiner Stäbchen und sind dem Bacillus subtilis sehr ähnlich. Sie färben sich mit Jod nicht blau, sondern gelbbraun, enthalten also keine Granulose. Nimmt der Sauerstoffdruck nur wenig zu, so ist das Wachstum ein langsames, die Beweglichkeit hört auf, und die Bakterien werden fadenförmig

einer sehr niedrigen Grenze des Sauerstoffdruckes hört die Vermehrung und Gärwirkung auf. Die Butylgärung beginnt immer mit einem Stadium, in welchem die Sauerstoffform das Übergewicht hat. Die Zus. des hierbei entwickelten Gases ist etwa $CO_2 + 4H_2$. Nachdem die letzte Spur freien Sauerstoffes verbraucht ist, nimmt die Entwicklung des Wasserstoffes ab, das entwickelte Gas erhält die Zus. $5CO_2 + H_2$, und die Sauerstoffform geht in eine scheinbar völlig verschiedene, die *Clostridiumform*, über. Die Clostridien haben spindelartige Form und enthalten an einem Ende in einem ellipsoiden Hohlraume eine ebenfalls ellipsoide Spore. Diese Sporen können einige Sekunden auf 100° erwärmt werden, ohne die Lebensfähigkeit einzubüßen. Die Clostridien enthalten Granulose und scheiden Amylase aus.

Der Vf. nimmt an, daß die obligatorische und die fakultative Anaerobiose abhängig ist von der Ggw. leicht reduzierbarer Körper, indem die Organismen bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff gebundenen verbrauchen. Fehlen die leicht reduzierbaren Stoffe, so ist das Leben unmöglich oder möglich nur unter besonders günstigen Ernährungsbedingungen und in Ggw. von Sauerstoff unter schwachem Druck. Die dritte vom Vf. als temporäre bezeichnete Anaerobiose, wie sie bei der Bierhefe auftritt, wird charakterisiert durch die Notwendigkeit einer Erneuerung des freien Sauerstoffes nach einer gewissen Anzahl von Zellteilungen und hängt wahrscheinlich von der Aufspeicherung von Sauerstoff im Protoplasma ab. Hierdurch erklärt sich das Fehlen reduzierender Wirkung bei der Hefe, während sie bei jeder obligatorischen oder fakultativen Anaerobiose auftritt. Alle Gärungen erfolgen unter Gasentwicklung; die physiologische Bedeutung derselben erblickt der Vf. in der Transportierung der Gärungsorganismen an die Flüssigkeitsoberfläche, d. h. an die Atmosphäre durch die Gasblasen und die hierdurch gegebene Möglichkeit der Sauerstoffaufnahme. Auch die anscheinend unter Verschwendung von Energie erfolgende Wasserstoffentwicklung kann physiologisch vorteilhaft sein wegen der Leichtigkeit u. demzufolge großen Tragfähigkeit dieses Gases. (Verh. d. kon. Akad. von Wetenschappen te Amsterdam. 2 Sectie Deel I. 1893; Rec. trav. chim. Pays-Bas. **12**. 141—53.)

BODLÄNDER.

G. Hauser, *Über Verwendung des Formalins zur Konservierung von Bakterienkulturen.* Um Gelatineplatten- und Stichkulturen von Bakterien in jedem beliebigen Stadium ihrer Entwicklung zu fixieren, empfiehlt Vf., dieselben durch die Einw. von Formalindämpfen (**93**. I. 750) zu konservieren. Die Dämpfe dringen in die Tiefe selbst der verflüssigten Stellen der Gelatine ein, wobei unter andauernder Einw. jener wieder eine völlige Erstarrung der bereits verflüssigten Teile von statten geht, ohne daß jedoch der Eindruck der Verflüssigung für das Auge irgendwie verändert wird. Hierdurch bewahren die Kulturen sowohl makroskopisch, als auch mikr. vollständig ihr charakteristisches Aussehen. Die Färbbarkeit der Bakterien wird ebenfalls nicht beeinträchtigt. Besonders gute Resultate wurden bei Cholera- und Milzbrandplatten- und Stichkulturen erzielt. Man verfährt bei der Konservierung derart, daß man Filtrierpapier mit dem Formalin imprägniert und über die Platten bringt, bezw. die Wattepfropfen der Reagensgläschen mit Formalin betupft. (Münch. med. Wchschr. **40**. 567—68. Erlangen.)

PROSKAUER.

G. Hauser, *Weitere Mitteilungen über die Verwendung des Formalins zur Konservierung von Bakterienkulturen.* Vf. teilt in Ergänzung des vorstehenden Referates mit, daß eine Gelatine, welche Formalindämpfen ausgesetzt gewesen war, überhaupt bei keiner Temperatur mehr verflüssigt werden kann. Gleichzeitig scheint eine solche Gelatine als Nährboden für Bakterien ungeeignet geworden zu sein, denn läßt man sie offen an der Luft stehen, so beobachtet man niemals die Entwicklung irgend welcher Luftkeime, auch gelingt es nicht, bei direkter Übertragung von Kulturen auf Formalingelatine irgend welches Wachstum zu erzeugen. Für das Auge ist die

Gelatine völlig unverändert; nur trübe Gelatine, welcher bei der Bereitung Eiweifs zugesetzt worden war, wird durch Formalindämpfe völlig klar. Das Form eignet sich endlich zur Herstellung mikr. Kulturpräparate, indem man die Kol aus der Gelatine ausschneidet und auf das Objektglas legt. Man kann sich hi auch direkt auf dem Objektträger angelegter Kulturen bedienen, ferner durch Fa legen der die Kulturen enthaltenden Gelatineplättchen in Farblösungen auch di Färbung bewirken. (Münch. med. Wchschr. **40**. 655—56. Erlangen.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

L. Maquenne, *Die Zusammensetzung des Honigtaues der Linde.* (Bull. S Chim. Paris **9**. 723—27. — C. **93**. II. 460.) ARENDT.

A. Bach, *Assimilation der Kohlensäure durch Chlorophyllpflanzen.* Ausführli Mitteilung. (Mon. scient. [4.] **7**. 669—84. Sept. Paris. — C. **93**. II. 93.) ARENDT.

W. Saake, *Glykogen.* Nach der fast allgemeinen Anschauung ist die Glyk in den Geweben präformiert anzunehmen, und nur sehr vereinzelt begegnet m anderen Ansichten, welche die Abspaltung des Kohlehydratmoleküls aus einer Pro substanz bei der Darst. lehren. Namentlich hat neuerdings FRÄNKEL (**92**. II die Meinung ausgesprochen, das Glykogen komme im Körper gar nicht präform sondern als Eiweifsverb. vor, und werde aus dieser erst durch die gebräuchl Darstellungsmethoden abgespalten. Vf. zeigt nun durch seine Verss., dafs alle Erscheinungen, aus denen FRÄNKEL die Präexistenz des Glykogens im Organ verneint und das Vorhandensein einer Glykogeneiweifsverb. ableitet, keineswegs dieser Ansicht zwingen, sondern, soweit sie den thatsächlichen Verhältnissen sprechen, sehr wohl mit der alten Ansicht vereinbar sind. Allerdings glaubt nach seinen Resultaten nicht berechtigt zu sein, die von FRÄNKEL aufgestellte hauptung, das Glykogen werde erst durch unsere Darstellungsmethoden aus Muttersubstanz abgeschieden, ein für allemal zu bestreiten, er will aber mit schiedenheit betonen, dafs kein einziger stichhaltiger Grund geltend gemacht ist, der zu dieser Ansicht zwingt. (Z. Biolog. **29**. 429—83. 6/9. Heidelberg. Phys Institut.) SACHSE.

S. Gabriel, *Die Wirkung des Kochsalzes auf die Verdaulichkeit und den Um des Eiweifses.* Weder über die Wirkungsweise des Kochsalzes selbst, noch über di Erklärung herrscht volle Klarheit, und Vf. hat daher auf Veranlassung von Wen eine erneute Bearbeitung der Frage vorgenommen, und zwar unter Benutzung Pflanzenfressern als Versuchstieren (Hammel). Die Verss. ergaben, dafs das Ch natrium die Ausnutzung der N-haltigen Substanzen teils unverändert läfst, teils kleine Erhöhung derselben hervorruft. Für den Eintritt des letzten Falles erscheint die Individualität des Tieres hauptsächlich mafsgebend zu sein, doch deuten gewi Anzeichen darauf hin, dafs auch die Qualität des Futters hierbei eine Rolle sp und dafs man eine Aufbesserung der Verdaulichkeit um so eher zu erwarten je schlechter die Beschaffenheit des Futters ist. Schwieriger ist es, sich über Wirkung des Kochsalzes auf den Eiweifszerfall ein klares Bild zu verschaffen. diesbezüglichen Arbeiten haben zu ganz verschiedenen Resultaten geführt, ohne man im stande wäre, die zu Tage getretenen Widersprüche von den Verschie heiten der Versuchsanordnung abzuleiten. Wenn man sich vergegenwärtigt, VOIT und WEISKE bei ihren früheren Unterss. mit Sicherheit eine Beschleunigung des N-Umsatzes nachgewiesen haben, während in der Mehrzahl der Verss. des sowie in den DUBELIR'schen Verss. eine deutliche Verminderung des Umsatzes gestellt werden konnte, u. dafs schliefslich in einem Falle bei dem Vf. eine Wirk

des Kochsalzes überhaupt nicht erkennbar war, so geht aus diesen Thatsachen nur das eine mit Sicherheit hervor, dafs das Kochsalz nicht zu jenen Stoffen gehört, deren Einflufs auf den Eiweifszerfall sich unter allen Umständen stets in demselben Sinne geltend macht. Die bisherigen Resultate berechtigen nicht, die verschiedenartigen Wirkungen mit der Menge des verzehrten Salzes, mit der Stärke der hierdurch hervorgebrachten Diurese oder mit der Art der Ernährung der Versuchstiere in ursächlichen Zusammenhang zu bringen. Vielleicht scheint auch hier die Summe jener unbekannten Momente bedingend zu sein, die man mit Individualität zu bezeichnen pflegt, und deren genauere Erforschung nur durch eine sehr grofse Anzahl von Verss. gelingen dürfte. (Z. Biolog. **29**. 554—69. 6/9. Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

Max Cremer, *Das Verhalten einiger Zuckerarten im tierischen Organismus.* Vf. hat verschiedene Zuckerarten auf ihre Fähigkeit, im Organismus Glykogen zu bilden, geprüft. Die Verss. wurden mit Hexabiosen (Isomaltose, Milchzucker), mit Hexosen (Traubenzucker, Lävulose, Galaktose, Mannose) und mit Pentosen (Xylose, Arabinose, Rhamnose) angestellt. Zunächst wird die Frage untersucht, wann anzunehmen ist, dafs aus einem verfütterten Stoffe im tierischen Organismus Glykogen entsteht. Der Übergang eines verfütterten Stoffes im tierischen Organismus in Glykogen ist für gegeben zu erachten, wenn während einer Fütterungsperiode mit einem solchen die Änderung im Traubenzucker- und Glykogengehalte eines Tieres vermehrt um etwaige Ausscheidungen von Traubenzucker oder dessen nächsten Derivaten (Glykuronsäure) gröfser ist, als aus der Änderung des Eiweifsbestandes erklärt werden kann. Hiernach ist es von gröfster Wichtigkeit, darüber klar zu werden, wie hoch der Bruchteil Traubenzucker, resp. Glykogen wohl sein kann, der aus zerfallendem Eiweifs hervorgehen kann. Wenn man lediglich vom C-Gehalt des zerfallenden Eiweifses ausgeht, abzüglich des vom Eiweifs abzuleitenden C des Harns und Kotes, so könnten beim Hunde wohl Mengen von über 6 g Traubenzucker und entsprechend Glykogen auf 1 g N treffen. Bezeichnet man also das Glykogen mit G und den Stickstoff des zerfallenen Eiweifses mit N, so mufs $G : 6 > 1$ sein, wenn eine Glykogenbildung aus dem verfütterten Zucker angenommen werden soll.

Isomaltose mufs, per os verfüttert, unzweifelhaft als direkter Glykogenbildner angesehen werden, ob man auch den Milchzucker als echten Glykogenbildner ansehen mufs, ist noch zweifelhaft. *Lävulose* und *Traubenzucker* können, wie schon längst bewiesen, in Glykogen übergehen. Der Übergang von *Galaktose* in Glykogen ist bis heute noch nicht sicher dargethan. *Mannose* bewirkt unzweifelhaft eine deutliche Glykogensteigerung, das entstehende Glykogen ist das gewöhnliche. Ob auch die *Pentosen* als Glykogenbildner zu betrachten sind, läfst sich vorläufig nicht sicher entscheiden. (Z. Biolog. **29**. 484—553. 6/9. München. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. B. Lehmann, *Studien über die Absorption von giftigen Gasen und Dämpfen durch den Menschen.* Das einzige Gas, über dessen Absorption durch den Menschen eingehende Versuche vorliegen, ist das Kohlenoxyd. Vf. studierte Chlor, Brom, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. CS_2, u. zwar durch Verss. am Menschen. Aus der Differenz des Gasgehaltes der Inspirations- u. der Exspirationsluft wurde berechnet, wie viel Prozent des eingeatmeten Gases absorbiert wurde.

Im Durchschnitt von sechs Verss. enthielt die Exspirationsluft 12,65% des NH_3-Gehaltes der Inspirationsluft. 0,3‰ stellt den NH_3-Gehalt dar, welcher als Grenze der Erträglichkeit bezeichnet werden mufs. — Beim H_2S war bei niederem Gehalt (0,15—0,2‰) und kurzer Einwirkungszeit die Absorption fast absolut, die Aus-

scheidung ca. 1%, bei hohem Gehalt 0,4—0,5 erscheinen 3—5% wieder. Je der Gehalt, und je länger die Einw., um so weniger vollständig ist die Abs Chlor u. Brom, die nur in minimalen Konzentrationen (1—3 oder 4 Millio geatmet werden können, wurden vollständig absorbiert. — CS_2 (absorbiert quantitativen Best. durch alkoh. Kalilauge, bestimmt durch Titrieren des gel Xanthogenats durch Jod) wird bedeutend schlechter absorbiert, wie die andern Vom CS_2 gehen mindestens 65—70% unabsorbiert in die Exspirationsluft über, kann die Menge sogar auf 80—95% annehmen. Sicher spielt bei der Ab der Gase in den eben noch erträglichen Dosen die Nasenschleimhaut die Hau Reizsymptome von Seiten des Kehlkopfes sind meist bei nasaler Atmung g solche von der Trachealschleimhaut fehlen. Die Absorption der in W. l. G eine auffallend starke, viel unvollständiger diejenige der in W. wl. Gase. (Arch. 17. (Jubelband) 324—38. Hyg. Inst. Würzburg.) Proska

Rudolf Emmerich und **Carl Lang**, *Vertikalanemograph.* Hauptsächlich es die vertikal oder im Winkel gegen die Erdoberfläche gerichteten Luftströ welche den Staubgehalt der Luft vermehren. Bis vor kurzem gab es kein Instr um die Häufigkeit u. Stärke solcher Windströme nachzuweisen. Das erste de Anemograph stammt von Dechevrens her, welches ein Flügelrad mit vier F gleichmäfsig um 45° geneigten Plättchen benutzte. Der Apparat ist aber d Anemoskop zu bezeichnen; Dechevrens nannte ihn *Klinoanemometer*. Zwei v von demselben konstruierte Anemometer sollten die Inklination der Winde hängig von ihrer Geschwindigkeit anzeigen.

Das von den Vff. konstruierte Vertikalanemograph mifst den Druck, w der Wind auf eine horizontale Fläche ausübt, nach dem Prinzip der Schnell- Briefwage. Die Bewegungen des Hebelarmes werden durch einen Farbstift i kannter Weise auf einer rotierenden Trommel, wie bei allen Registrierap automatisch aufgezeichnet.

Da nun alle Bakterien die gleiche Art der Verbreitung haben, so mufs nommen werden, dafs die Bedingungen, welche die Verbreitung der Saprop begünstigen, mit jenen identisch sind, welche die Aussaat der pathogenen Mik vollziehen. Aus diesen Gründen halten Vff. klinoanemographische Beobach auch bei epidemiologischen Unterss. für wertvoll. Miquel will z. B. zwischen Keimgehalt der Luft u. der Häufigkeit gewisser Infektionskrankheiten (z. B. Ch bestimmte Beziehungen gefunden haben. Auch für die Meteorologie kann das A graph von Wichtigkeit werden. (Arch. Hyg. 17. (Jubelband) 339—60. Hyg. München.) Proska

J. Forster, *Über Tapetenpapiere. Ein Beitrag zur Hygiene der Woh* Dieser Aufsatz ist in Form eines an den Jubilar v. Pettenkofer gerichteten B gehalten und betrifft die Prüfung von sogen. „Gesundheitstapeten" (Sanitary p auf Durchlässigkeit von Staub und Bakterien. Diese Eigenschaft sollen die Ta infolge ihrer Herstellungsweise, bei welcher das Papier während des Bedruckens verletzt wird und daher keine Risse hat, erhalten. Aufserdem lassen sie sich abwaschen u. leiden nicht bei ihrer öfteren Desinfektion. Die Prüfung ergab, da fraglichen Tapeten unter den bei ihrer praktischen Benutzung in Betracht kom Verhältnissen in der That gleichmäfsig staubdicht sind. Jedenfalls sind die Ta an deren glatter und doch nicht glänzender Oberfläche Staub nicht so leicht h bleibt, den anderen gedruckten, rauhflächigen vorzuziehen. Sie eignen sich Kranken-, Schlaf- und Kinderzimmer und überall da, wo, wie in Holland, zwi der Tapetenbedeckung und der Mauer ein kleiner Zwischenraum bestehen b (Arch. Hyg. 17. (Jubelband) 393—407. Hyg. Inst. Amsterdam.) Proska

Neumann Wender, *Die neuen Süfsstoffe Dulcin und Sucrol.* Dulcin u. Sucrol sind identisch u. sind das von BERLINERBLAU (**92.** I. 704) u. THOMS (S. 231) auf verschiedenen Wegen erhaltene *p-Phenetolcarbamid*; dieses ist nach Vf. 175-mal süfser als Rohrzucker und wird von Insekten wie Saccharin gemieden. Schädliche Folgen des Genusses dieser Stoffe wurden bisher nicht beobachtet, dieselben passieren den menschlichen Körper nicht ganz unzersetzt. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7.** 237 bis 241. 23/7. Czernowitz.) FROMM.

A. Hilger, *Zur chemischen Charakteristik der Caffeïn und Theobromin enthaltenden Nahrungs- u. Genufsmittel.* Die Bestimmung des Caffeïns u. Theobromins in Kakaopräparaten, Kolanüssen, Thee- und Kaffeesorten nach den bisherigen Bestimmungsverfahren gab stets schwankende Resultate; besonders gilt dies für Kola- und Kakaosamen. Vf. hat daher die beiden letzteren einer Unters. unterworfen. In den Kolanüssen wurde ein N-haltiges Glykosid, das *Kolanin*, isoliert, welches schon beim Erhitzen mit W. bei 60—70° eine teilweise Zers. erfährt, besser aber beim Kochen mit 10—15%iger Schwefelsäure am Rückflufskühler, wobei sich Caffeïn, Dextrose und *Kolarot* bildet. Dem letzteren kommt die Zus. $C_{14}H_{18}(OH)_6$ zu; es steht seinen Rkk. nach den Gerbstoffen nahe. Die Kolanüsse enthalten noch ein diastatisches Ferment, welches bei 40—50° Stärke invertiert und das Kolanin nach 10—12stünd. Einw. in Caffeïn, Dextrose und Kolarot spaltet.

Die Kakaosamen liefsen analoge Resultate voraussetzen, wie die Kolanüsse. In der That enthielten erstere ein N-haltiges Glykosid und ein diastatisches Ferment, welches das Glykosid in Theobromin, Dextrose u. Kakaorot spaltet. Das *Kakaorot* hat die Zus. $C_{17}H_{12}(OH)_{10}$. Um zuverlässige Werte bei der Bestimmung des Caffeïns u. Theobromins zu erhalten, ist es erforderlich, die Glykoside vollständig zu spalten, bevor man an eine Isolierung der beiden Basen denken kann. (Dtsch. Viertl. f. öff. Ges. **25.** Heft 3; Pharm. Ztg. **38.** 511. München.) PROSKAUER.

T. Ringel, *Über den Keimgehalt der Frauenmilch.* Vf. fand, wie vor ihm bereits COHN und NEUMANN (**92.** I. 231), HONIGMANN u. A. (S. 270), in der Frauenmilch nahezu immer (unter 25 Fällen 23-mal) Staphylokokken; in der Mehrzahl der Fälle (17) den Staphyloc. pyogenes albus, selten (2) den St. pyog. aureus. Diese Bakterien dringen von aufsen in die Brustdrüse ein, ohne hier irgend welche pathologischen Symptome zu erzeugen. Im Verlaufe von puerperalen Mykosen können Staphylokokken aus der Brustdrüse ausgeschieden werden, was allerdings nur in seltenen Fällen stattfindet. (Münch. med. Wchschr. **40.** 513—17. München.) PROSKAUER.

Renk, *Über Fettausscheidung aus sterilisierter Milch.* Es ist eine bekannte Thatsache, dafs erhitzte Milch einen Teil ihres Fettgehaltes in Form einer auf der Oberfläche schwimmenden Schicht abgiebt. Um die Gröfse der Ausscheidung festzustellen, wurde in der Milch vor und nach dem Sterilisieren durch Erhitzen und Stehenlassen der so behandelten Fl. der Fettgehalt quantitativ bestimmt. Es gab z. B. eine nach SOXHLET's Angabe sterilisierte Milch nach 2 Tagen 1,98%, nach 14-tägigem Stehen 19,77%, nach 29 Tagen 25,42% ihres gesamten Fettgehaltes ab, eine andere in den gleichen Zeiträumen 1,98%, 13,56 u. 43,50%. Die Ausscheidung erfolgt allmählich, so dafs die Annahme berechtigt ist, der Sterilisationsprozefs sei an sich nicht an der Erscheinung schuld. Da die ausgeschiedenen Fettmengen bei gleichem Alter der Milch verschieden sind, so müssen an dem Vorgange mehrere Momente beteiligt sein, über die die Verss. noch keinen Aufschlufs geben. Diese Veränderung der sterilisierten Milch ist nicht durch Bakterienwirkung hervorgerufen. Je älter die Milch ist, desto konsistenter wird die Rahmschicht, und mitunter wird letztere so hart, dafs es schwer ist, sie durch kräftiges Schütteln aus ihrer Lage zu entfernen. Für die sogenannte Dauermilch ist die Thatsache der Aufrahmung von der allergröfsten Bedeutung, da eine solche mitunter erst nach Monaten zum

Konsum gelangt. Für Neugeborene ist die Ausscheidung des Fettes aus einer ... sterilisierten Milch sogar gefährlich. Den Fabrikanten der sterilisierten Milch erwächst also die Aufgabe, die zur Ernährung der Säuglinge bestimmte Milch nicht in zu grofser Quantität herzustellen, um ein Lagern derselben zu vermeiden. Die Abkochung der nur für einen Tag ausreichenden Milchmenge nach SOXHLET bietet daher nach wie vor das vollkommenste Verfahren zur Herstellung von Kindermilch. (Arch. Hyg. **17**. 313—23. Halle a/S. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Carl Voit, *Über die Anwendung der Eiweifsträger, insbesondere des Weizenklebers, in der Nahrung des Menschen.* Die Eiweifsträger, u. zwar möglichst billige, sind für die Ernährung der ärmeren Bevölkerung von ganz besonderer Bedeutung. Ein solcher Eiweifsträger ist das von HUNDHAUSEN hergestellte Aleuronat, welches, zumal mit Weizenmehl verbacken, Brote liefert mit 19—60% Eiweifs in seiner Trockensubstanz. Vf. stellt die Litteratur über die Ausnützungsversuche des Klebers zusammen, welche alle gezeigt haben, dafs derselbe im Darmkanale gut verwertet wird und bei der Ernährung Anwendung finden kann. Derselbe berechnet ferner, wieviel Aleuronat dem Brote zugebacken werden mufs, um in einem besonderen Falle (Kost im Gefängnisse zu Rebdorf) den Eiweifsbedarf der Nahrung zu decken. Man dürfe allerdings nicht sagen, das Aleuronat mache das Brot und alle Speisen nahrhafter: es gilt dies nur dann, wenn in der übrigen Nahrung zu wenig Eiweifs vorhanden ist. In diesem Sinne kann es als billiger Eiweifsträger bezeichnet werden. (Arch. Hyg. [illegible] (Jubelband) 408—28. München.) PROSKAUER.

R. Sendtner, *Erfahrungen auf dem Gebiete der Kontrolle der Lebensmittel und Gebrauchsgegenstände.* Vf. teilt aus dem Materiale der Kgl. Untersuchungsanstalt München einzelne Erfahrungen mit. Er fand in *Konserven* vom Jahre 18[illegible], und solchen, welche in Blechdosen verpackt waren, SO_2 und zwar war der gröfste Teil davon in der Konserve selbst aufgespeichert. So enthielten:

	In der Brühe	In den festen Konserven
Stangenspargel	72,7 u. 141,0 mg	245,6 u. 223 mg
Gewürzgurken	10,5 „	28,0 „
Champignons	164,0 „	26,4 u. 318,6 „
Perlzwiebel	29,0 „	96,0 u. 355 „
Erbsen mit Karotten	107,3 „	215,2 „
Erbsen	76,0 „	407,0 „

Von Gebrauchsgegenständen war seit 1884 in einem einzigen Falle As in einer *Tapete* gefunden worden, weit häufiger kamen As-haltige Malerfarben zur Kenntnis. Sehr häufig erwiesen sich zum Verpacken und zur Herstellung von Spielwaren bestimmte *Buntpapiere* arsenhaltig. Es werden weiter eine Anzahl von *Haarnetzen* die bleihaltig befunden worden, aufgeführt. *Bekleidungsgegenstände*, z. B. Strümpfe enthielten nicht unbeträchtliche Mengen von Antimon; besonders reich daran sind unsere modernen Plüschstoffe, namentlich die meergrünen und olivenfarbigen. Man mufs das Antimon entschieden zu den unstatthaften Bestandteilen unserer Gebrauchsgegenstände rechnen. Die Antimonpräparate dienen meist zur Fixierung der Farbstoffe auf der Faser.

Von *Kochgeschirren* mufsten seit 1884 von 2009 Proben 1307 (= 65%) wegen gesundheitsschädlicher Glasur beanstandet werden; hauptsächlich betrafen die Beanstandungen das sogen. böhmische irdene Geschirr. *Metallfolien*, in denen Thee verpackt war, waren 12-mal unter 16 Proben bleihaltig, einzelne bestanden nur aus Blei. Auch der in solchen Folien verpackte Thee enthielt bis 2,7 mg Blei in 100 g; die

meisten Theeproben waren jedoch bleifrei. Bleihaltig waren auch Hähne an Essigfässern, sowie Trichter zum Abfüllen des Essigs. Der Bleigehalt erreichte oft ca. 30%. — Eine *Safranprobe* enthielt Mennige (0,96% Pb). — Unter 100 *Schmalzsorten* amerikanischen Ursprungs befanden sich 72, welche mit fremden Fetten (Baumwollsamenöl) gefälscht waren. Namentlich die Marken Fairbank und Wilcox sind als gefälscht und von ekelerregender Beschaffenheit hervorzuheben. — Die *Margarine*, die im Zuständigkeitskreise der Münchener Anstalt im Handel ist, ist nichts weiter, als ein Gemisch von Rindstalg oder Schweinefett mit einem Pflanzenöl (Kottonöl) und aufserdem noch gefärbt. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 429—39. Kgl. bayer. Unters.-Anst. München.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Otto Mühlhäuser, *Über die Kohlenstoffverbindungen der Elemente.* Über die Verbb. von Kohlenstoff mit K, Ca, Mn, Fe, Cr, U und B werden Angaben aus der Litteratur zusammengestellt. Zur Darst. einzelner Carbide bedient man sich der *elektrischen Öfen* von MOISSAN oder von COWLES. Ersterer, Fig. 80, wird aus dem aus Kohle bestehenden Gefäfs *A* gebildet, welches sich in dem Kalksteinblock *B* befindet. Die Kohleelektroden *E*, E_1 ragen in den Ofen und erwärmen beim Überspringen der Funken das Gemisch des Oxyds mit Kohle, welches sich in dem Kohletiegel *D* befindet. Der Cowlesofen, Fig. 81, besteht aus feuerfesten Backsteinen; der Boden wird mit einer Schicht Holzkohlenpulver ausgekleidet, auf welche die in Rk. zu bringende oder zu schmelzende Mischung kommt und durch die zwischen den

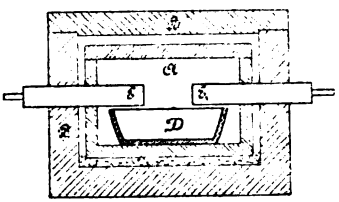


Fig. 80.

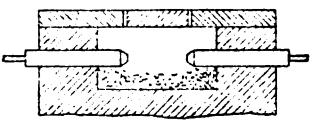


Fig. 81.

Elektroden überspringenden Funken erwärmt wird. Im Ofen von MOISSAN wurden Temperaturen von 3500° erzeugt. Der Cowlesofen dient zur Darstellung des *Carborundums*. (Vergl. Seite 626.) Das Reaktionsprodukt der Erhitzung des Gemisches von Kohle mit Sand enthielt 62,7% Si und 36,26% C und wurde zur Reinigung mit HCl, Natronlauge und W. behandelt, dann getrocknet und zur Entfernung des überschüssigen C im Sauerstoffstrome auf Dunkelrotglut erhitzt und mit HF u. H_2SO_4 von SiO_2 befreit. Das gereinigte Prod. enthält 69,10% Si, 30,2% C, 0,46% (Al, Fe)$_2O_3$, 0,15% CaO entsprechend der Formel SiC mit 70% Si und 30% C. Die Krystalle sind bei Ausschlufs von Eisen farblos. (DINGL. Pol. J. **289**. 164—68. 18/8.) BODLÄNDER.

Wahl und **Henius**, *Untersuchung von Surrogaten für Bier.* 251 Proben von Mais ergaben an Wassergehalt im Mittel 13,3%, u. zwar schwankte letzterer zwischen 4,1—20,0%; der Ölgehalt lag zwischen 0,30—3,80%, im Mittel 1,33%. Maispräparate kommen im Amerika vor allen Dingen in solchen Brauereien zur Verwendung, welche unter Druck maischen. — Präparate aus Mais, wie Cerealin, Frementin, Barline etc. ergaben: Wasser 8,60—13,35%, im Mittel 11,70%, Öl 0,30—2,90%, Mittel 1,42%. Die Reisproben enthielten: Wasser 10,15—13,40%, Mittel 11,74%, Öl 0,11—1,20%.

Mittel 0,40%. (V. Jahresb. Vers.-Stat. f. Brauerei Chicago; Viertelj. Fortsch. Chem. Nahrungsm. **8**. 49.) PROSKAUER.

L. Aubry, *Ein Beitrag zur Kolorimetrie des Bieres u. der Würze.* Im Handel kommen *Biercouleurpulver* vor, welche ein Gemisch von roten, blauen, grünen und gelben Azo- und Anilinfarbstoffen darstellen und wahrscheinlich identisch oder ähnlich sind mit dem von P. RÖSER (**93**. I. 959) unters. Branntweinfarbstoff, der bestehen soll aus: Naphtolgelb S, Ponceau R, 3R u. G u. Alkaliblau R u. 6B (NICHOLSON's Blau). Diese Biercouleurpulver sind in W. klar und leicht mit brauner Farbe l. u. lassen sich im Bier leicht nachweisen. Versetzt man derart gefärbte Würze mit verd. H_2SO_4, so färbt sich die Fl. intensiv rosa, welche Färbung auch bei dunklen Bieren noch deutlich wahrzunehmen ist. Die Anwendung einer derartigen künstlichen Färbung hält Vf. für verwerflich, weil künstlich gefärbte Biere niemals die Eigenschaften eines aus dunklem, röstigem Malz mit Farbmalz oder unter Anwendung von Farbbier hergestellten Bieres besitzen werden. In Ländern mit Biersurrogatverbot ist die Verwendung einer solchen Biercouleur überdies straffällig. — Die Biercouleurpulver lassen sich indes vorteilhaft zur Kolorimetrie des Bieres benutzen an Stelle von Vfs. verd. J-Lsgg., LINTNER's Eisenammoniakalaunlösung und CZERNY's karamelisierter Würze, die sich aber mehr oder weniger als unvorteilhaft zur Herstellung einer ständigen Farbenskala erwiesen haben. Nach J. BRAND's Verss. entsprechen die Lsgg. der oben genannten Biercouleurpulver weit besser der Bierfarbe als alle bisher gebrauchten Grundfarben und lassen sich in jeder Nuance für dunkle u. mittelfarbige Biere herstellen. — Man löst zunächst 1 g des Pulvers in 20%ig. A. und stellt die Farbentiefe der Lsg. mit dem LINTNER'schen Verdünnungskolorimeter (Normallsg. I) ein. Da der Farbstoff jedoch in dieser Verd. einen gelblichen Ton zeigt, so verfährt man besser folgendermafsen: Die Farbe eines nicht zu dunklen Bieres (LINTNER's Farbe 3—4) wird mittels des LINTNER'schen Kolorimeters genau bestimmt. Hierauf werden 100 ccm dieses Bieres in das eine parallelwandige Glas des Kolorimeters gebracht, in das andere Glas 100 ccm des 20% A. und aus der Bürette so lange von 1 : 1000 verd. Farblsg. gegeben, bis beide Fll. gleich tief gefärbt sind, welcher Punkt sich bei dieser Konz. leicht finden läfst. Durch Rechnung kann hieraus leicht jeder beliebige Farbegrad gefunden und dann hergestellt werden. Die Farbe wird zweckmäfsig unter Zugrundelegung des LINTNER'schen Kolorimeters angegeben. (Z. ges. Brauw. **16**. 275—76. München. Miss. Stat. f. Brauerei.) HEFELMANN.

Alfred Jörgensen, *Die Anwendung von Hansen's System in Obergärungsbrauereien.* Vf. hat über diesen Gegenstand vor dem internationalen Brauerkongrefs in Chicago einen Vortrag gehalten, in welchem er über eigene Erfahrungen und die Erfahrungen anderer berichtet. Danach erscheint die Grundidee des HANSEN'schen Systems für Obergärung ebenso tauglich, wie für Untergärung. Wenn namentlich englische Brauer das Bedenken gehabt haben, dafs eine einzige, planmäfsig ausgewählte Hefeart die für gewisse englische Biere notwendige Nachgärung nicht leisten könne, so sind diese Bedenken geschwunden, seitdem WILSON in der grofsen Brauerei von COMBE u. Co. in London das ganze System erfolgreich durchgeführt hat. Vf. hofft, dafs das HANSEN'sche System langsam, aber sicher in die Obergärung eindringen wird, wie es bereits in die Untergärung eingedrungen ist, und dafs es auch in dieser Branche mit ausgezeichnetem Erfolg angewendet werden wird, ohne dafs eine Änderung der Grundprinzipien notwendig wäre. (Z. ges. Brauw. **16**. 299—301. 18/8. 309—11. 25/8.) SACHSSE.

J. Brand, *Scheinbare Salicylsäurereaktion der Karamelfarbmalze.* Die von MUNSCHE (S. 500) gemachte Beobachtung, dafs Karamelmalze, die nachweislich ohne jeden Salicylsäurezusatz dargestellt sind, doch die violette, der Salicylsäure ähnliche Rk. geben, wird auch von dem Vf. bestätigt. Der die Färbung bedingende Körper

ist nach dem Vf. sehr leicht flüchtig. Werden einige Körner eines Karamelmalzes im Reagensglase vorsichtig erhitzt, bis die Körner anfangen, sich stärker zu bräunen, so bilden sich an der oberen Wandung des Glases einige Tröpfchen, die mit sehr verd. Eisenchlorid sehr deutlich die violette Rk. geben. Der wss. Auszug dieses erhitzten Malzes, mit Ä. behandelt, giebt an diesen keine mit Eisen sich färbende Substanz mehr ab. Es ist nun klar, daſs diese Substanz in gewöhnlichem Farbmalze nicht oder nur in Spuren vorhanden sein kann, da dieselbe bei Temperaturen, wie sie die Herstellung dieser Farbmalze bedingen, schon längst sich verflüchtigt hat. Ob die Substanz bei Herstellung gewöhnlicher Farbmalze als Zwischenprod. auftritt oder nur bei der Röstung der zuckerreicheren Karamelmalze entsteht, hat Vf. noch nicht endgültig entscheiden können, wahrscheinlich ist, daſs dieselbe überhaupt nicht oder nur in sehr geringer Menge entsteht.

Vf. hat nun die Substanz dargestellt, indem er Karamelmalz mit W. auszog, die Lsg. mit Ä. schüttelte und die äth. Lsg. verdampfte. Man erhält dabei einen fettigen Rückstand, aus dem bei vorsichtigem Erhitzen Krystalle sublimieren, die die Rk. mit Eisenchlorid geben. Der F. dieser Krystalle lag bei 145—148°, bei einem zweiten Präparat bei 148—150°. Die Zus. konnte noch nicht festgestellt werden, da die geringe zu Gebote stehende Menge noch zu anderen Rkk. benutzt werden sollte. Bei den von Itallie (**89**. I. 299) und von Bodde (**89**. II. 154) angegebenen Reaktionen verhält sich die fragliche Substanz wie Salicylsäure. In ausgezeichneter Weise eignet sich dagegen Millon's Reagens zur Unterscheidung derselben von Salicylsäure (vergl. Ince, **89**. I. 231). Bei dem Kochen der aus dem Karamelmalze isolierten Substanz mit diesem Reagens tritt nicht die geringste Rotfärbung ein. Die Fl. bleibt lange farblos, und bei weiterer Konzentration durch Kochen tritt nur eine schwach gelbliche Färbung auf. Man hat also an dieser Rk. ein Mittel, um zu entscheiden, ob die violette Färbung, die beim Behandeln der Ätherrückstände von Würze u. Bier mit Eisenchlorid entsteht, von Salicylsäure oder von Karamelfarbmalzen herrührt. (Z. ges. Brauw. **16**. 303—5. 25/8.) Sachsse.

M. Polonovsky und **J. Nitzberg**, *Über das Färben mit Indigo, kombiniert mit anderen Farbstoffen.* Vff. besprechen zunächst die älteren, wenig brauchbaren Verff., wie das Überfärben mit Fuchsin und Methylviolett, das Grundieren mit Catechu, Eisenoxyd, Halbschwarz (Anilinschwarz), das Überfärben mit Indigosubstitut (Campeche mit Zinnbeize), Überfärben mit Benzazurin, Grundieren mit Paraphenylenblau und sodann das Koechlin'sche Verf. in der gemischten Indigo-Indophenolküpe zu färben, über deren Wert die Meinungen noch geteilt sind. (Dieselbe scheint doch die gehegten Erwartungen nicht zu erfüllen. D. Ref.) Gute Resultate hinsichtlich der Nuance sowohl, als in ökonomischer Hinsicht wollen Vff. erhalten haben durch Kombination des Indigo mit Alizarinviolett, und sie beschreiben das von ihnen für Baumwollengarn angewandte Verf. 100 kg gut ausgekochtes Garn werden in einem 50° warmen Bade von 6 kg Sumachextrakt und 1600 kg W. eine Stunde liegen gelassen und dann während einer halben Minute durch ein Bad von holzessigsaurem Eisen (11 l Eisenbeize von 14° Bé. und 100 l W.) passiert, 15 Stunden an der Luft hängen lassen, dann in einem Kreidebad (4 g Kreide für eine groſse Kufe) $^3/_4$ Stdn. hin und her bewegt und gewaschen. Das Färbebad enthält 7% Alizarin für Violett. Man bewegt die gebeizte Baumwolle darin zunächst kalt $^3/_4$ Stdn. hin und her und erwärmt dann während 2 Stdn. allmählich auf 70—75°, wodurch das Bad erschöpft wird. Die gut ausgewundene und an der Luft getrocknete Ware wird dann in der Küpe bis zu der gewünschten Nuance gefärbt. Wird anstatt Sumach Türkischrotöl angewandt, so werden sehr feurige Töne erhalten. Die Färbung ist reinem Indigo zum Verwechseln ähnlich, besitzt denselben schönen Kupferton und ist sehr waschecht, säureecht und reibecht. Bei dunklen Nuancen soll die Ersparnis bis zu 40% betragen. (Mon. scient. [4.] **7**. II. 685—89.) Muhlert.

W. N. Hartley, *Einige Thatsachen betreffend die chemische Technologie der trocknenden Öle, das Kochen der Öle und das Bleichen derselben.* Bekanntlich gewinnt das Leinöl durch Kochen an der Luft mit oder ohne gewisse Zusätze, wie Bleioxyd, Mennige, Braunstein, Manganoxyd etc., die Fähigkeit, in dünnen Schichten an der Luft einzutrocknen. So präpariertes Leinöl dient, gemischt mit anderen Ölen, zur Herstellung der Ölfarben. Das Trocknen beruht auf einer Sauerstoffaufnahme und dadurch bedingter Entstehung fester Verbb. Auf die Schnelligkeit des Trocknens der weifsen Ölfarben ist nicht ohne Einfluſs die Natur des weifsen Pigments; mit Bleiweifs bereitete Farben trocknen am schnellsten, mit Zinkweifs bereitete langsamer etc. Vf. faſst seine praktischen Erfahrungen über die trocknenden Öle folgendermafsen zusammen. 1. Die chemische Wirkung der Manganverbb. ist die eines Sauerstoffüberträgers. 2. Ihre Menge darf ein gewisses Maſs nicht überschreiten. 3. Zusatz von Terpentinöl beschleunigt das Trocknen der Ölfarben, da dieselben dadurch verdünnter werden und dem Sauerstoff eine gröſsere Oberfläche darbieten, doch wirkt dasselbe nicht eigentlich als Siccativ, d. h. Sauerstoffüberträger. 4. Die in den Ölfarben enthaltenen weifsen Pigmente befördern das Trocknen um so mehr, als sie stärkere basische Eigenschaften besitzen.

Die Wirkung des Kochens des Leinöles ist einmal die Zerstörung des Glycerins und Oxydation der freiwerdenden Leinölsäure. Man präpariert das Leinöl fabrikmäſsig auf zweierlei Weise. Einmal durch Erhitzen über offenem Feuer, bis es anfängt zu schäumen, oder man erhitzt das Öl mit Dampf unter Durchleiten von Luft. In beiden Fällen setzt man Blei- oder Manganverbb. zu. Die mit Blei bereiteten Siccative haben den Nachteil, an der Luft (durch den stets vorhandenen H_2S) sich zu schwärzen, und sind daher für feinere Ölfarben zu verwerfen. Der Nachweis des Bleies in Ölfarben kann leicht geschehen durch eine Lsg. von Schwefelammon in Glycerin. Die durch Ggw. von Fe-Verbb. etwa hervorgerufene Schwärzung verschwindet durch Zusatz einiger Tropfen Eg. Über die Frage, woraus die trocknenden Öle bestehen, ist man noch nicht ganz im Klaren, doch weifs man, daſs aus den Leinölss. durch Oxydation Tetra- und Hexaoxystearins. entstehen, aus Ricinusöls. Trioxystearins., aus Öls. und Elaïdins. Dioxystearins. Diese SS. und Anhydride derselben sind jedenfalls in den Siccativen enthalten. Verfälscht wird das Leinöl und die Siccative mit Baumwollsamenöl, Harzöl, Harz und mit Leinöls. Letztere macht die Ölfarben bröckelig. Gebleicht können die trocknenden Öle werden durch das Licht, durch SS., durch Verseifung und durch Chlor. Ein neues vom Vf. und Blenkinsop ausgearbeitetes Verf. zur Darst. trocknender Öle ist folgendes. Zunächst werden die Öle durch 30%ige Schwefels. geklärt, dann wird eine Lsg. von leinöls. Mangan in einem KW. zugesetzt, und nun werden die Öle unter Luftdurchleiten erhitzt. Durch das Mangan werden die Farbstoffe zunächst niedergeschlagen und dann zersetzt, und das Manganoxyd dient als Sauerstoffüberträger bei der Oxydation des Öles. Die so hergestellten Öle sind klar und hell und eignen sich auch zur Bereitung zarter Farben. (Journ. Soc. of Arts 1893. Februar; Mon. scient. [4.] **7**. II. 717—27.) Muhlert.

Rob. Henriques, *Kapoköl.* Aus den Samen des Kapokbaumes gewonnen, steht dieses Öl dem Cottonöl einigermafsen nahe. Es findet zur Seifenfabrikation und zu Speisezwecken Verwendung. Sein D^{16}. 0,9199, seine Fettsäuren, F. 29°, E. 23—24°, haben D. 0,9162. Die Verseifungszahl des Öles ist 181, die der Fettsäuren 191. Das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren beträgt 293. Die Jodzahl des Öles ist 116, die der unl. Fettsäuren 108; die Hehner'sche Zahl 94,9. Die Trockenfähigkeit des Öles ist etwas gröfser, als die des Cottonöles. (Chem.-Ztg. **17**. 1283. 6/9. Chem. Lab. für Handel u. Industrie d. Vf.) Fromm.

F. H. Hänlein, *Bakterien auf unseren Gerberinden und ihre Bedeutung.* Gerbe-

brühen aus Eichenrinde, Fichtenrinde und dgl. erleiden während des Gerbeprozesses nicht nur quantitative Veränderungen durch allmähliche Abnahme der Gerbstoffe, sondern auch qualitative Veränderungen, die nur zum geringeren Teile den Gerbstoff selbst, vielmehr hauptsächlich die gel. Nichtgerbstoffe (Kohlehydrate etc.) betreffen. Die Art und Menge der Nichtgerbstoffe und ihr weiteres Verhalten ist erfahrungsgemäfs von grofsem Einflufs auf den Verlauf des Gerbeprozesses, sowie auf die Qualität des fertigen Leders. Der Chemismus der Zers. der Nichtgerbstoffe in einfachere Verbb. ist noch nicht aufgeklärt; es scheint, dafs bei der Zers. Bakterien eine hervorragende Rolle spielen. Süfse Gerbebrühen enthalten schon Bakterien in geringer Anzahl u. von aufserordentlicher Kleinheit. Mit dem Grade der Säuerung der Brühen steigt der Bakteriengehalt, u. schliefslich läfst sich schon mit dem blofsen Auge Rahmhaut erkennen. In der 1 mg Rinde entspr. Menge des k. wss. Extraktes schlesischer Eichenrinde fand Vf. 60 000 lebens- und vermehrungsfähige Bakterien, unter denen sich Vertreter der Gattung Bacillus (z. B. B. ramosus, B. brunneus, B. subtilis etc.) und Micrococcus (z. B. M. candicans, M. cinnabarens etc.), ferner Sarcina lutea und eine weifse Hefeart charakterisieren liefsen. Daneben waren stets zahlreiche Schimmelpilze anwesend. Die weitaus gröfsere Menge dieser Bakterien wird durch Siedehitze getötet. Frische, aus k. W. bereitete Gerbebrühe beginnt oft schon nach 6 bis 8 Tagen zu gären, aus h. W. dargestellte braucht viel längere Zeit. Bei Brühen aus käuflichen Gerbstoffextrakten ist die Temperatur des zur Lsg. benutzten W. ohne merklichen Einflufs auf den Beginn der Gärung; in allen Fällen gären diese Prodd., auch wenn sie auf k. Wege bereitet werden, sehr langsam, so dafs die Ursache nicht in der Abtötung der Bakterien bei Darst. der Brühe gesucht werden kann. Vielmehr sind die Bakterien schon gröfstenteils bei Darst. der Extrakte in den Batterien getötet worden. Durch Aufkochen stark gärender Brühen wird die Gärung zwar gehemmt, aber nicht gänzlich beseitigt, da nicht alle Bakterien getötet werden und andere von aufsen wieder hinzukommen. Immerhin leistet das Verf. dem praktischen Gerber gute Dienste. In anderen Fällen, z. B. bei der Unterledergerberei, züchtet der Gerber unbewufst Bakterien, um eine rasch und kräftig verlaufende Gärung zu erzielen, indem er nur k. W. zur Auslaugung der Lohe anwendet und die Brühe vor der Einw. der Wärme schützt. Da einige Gerbmaterialien die zur Gärung der Brühen ausreichende Zahl von Bakterien nicht von vornherein besitzen, so beschleunigt der Gerber die Gärung häufig, z. B. bei Gerbholzbrühen, indem er die süfse Brühe mit saurer Brühe, die reich an Bakterien ist, impft. — In der Sauerbrühe verschiedener Gerbereien fand Vf. zum Teil dieselben Bakterien wie auf der schles. Eichenrinde, z. B. Sarcina lutea, Bacillus subtilis, weifse Hefe u. a. (Tharander forstliches Jahrb. **43**. 56ff; Sep. v. Vf. Tharand. Chem. Lab. d. Forstakademie.) HEFELMANN.

Patente.

V. B. Lewes, Greenwich, *Verbesserungen in der Glasbereitung.* Wegen der geringen Wärmeleitung der zur Glasbereitung dienenden M. schm. dieselbe nur schwer, wenn die Wärme von aufsen zugeführt wird. Der Vf. mischt deshalb den Glassatz mit kohliger Substanz und verbrennt diesen durch Luft oder reinen Sauerstoff, der durch Röhren aus schwer schmelzbarem Material zugeführt wird. Man kann auch den Sauerstoff in Form eines Nitrats der Masse zuführen. (EP. 8865. 10/5. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 446. 31/5.) BODL.

J. C. Bull, Erith, Kent, *Verbesserungen in der Raffination von Kupfer.* Nach Beendigung des auf Oxydation beruhenden Teiles der Raffinierarbeit werden flüssige KW-stoffe in die geschmolzene M. gepreſst, u. hierdurch werden die Oxyde reduziert. Auch ohne vorherige Oxydation kann man Kohlenwasserstoffe zuführen, „um durch

den aus diesen entstehenden Wasserstoff, Arsen, Antimon und Phosphor in Form flüchtiger Verbb. aus der M. zu entfernen". (EP. 6399. 2/4. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 450. 31/5.) BODL.

V. B. Lewes, Greenwich, *Verbesserungen in der Darstellung von carburiertem Wasserstoff für Leuchtzwecke.* Der Apparat besteht aus zwei Öfen, in deren einem die in dem anderen Ofen dargestellten Gasgemische durch Erhitzung fixiert werden. Der Wasserstoff wird nach dem dem Vf. früher patentierten Verf. (**92**. I. 110) dargestellt und mit flüssigen KW-stoffen beladen. Zur Erhitzung der Öfen dienen die beim Heifsblasen gewonnenen und nicht für Reduktion des Eisenoxyds verwendeten Gase. Der durch Reduktion von Wasserdampf durch fein verteiltes Eisen gewonnene Wasserstoff wird mit Wassergas vermischt, welcher durch Einw. von Dampf auf Kohle entsteht. Hierdurch und durch die bei der Spaltung der höheren KW-stoffe beim Fixieren entstehenden Gase wird das Wassergas verdünnt und die Menge des Kohlenoxyds in dem entstehenden Gase erheblich herabgesetzt. (EP. 21 598. 10/12. 91.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 437. 31/5.) BODL.

C. F. Cross, **E. J. Bevan** und **C. Beadle**, London, *Verbesserungen in der Nitrierung von Cellulose und anderen vegetabilischen Fasern.* Die Cellulose wird durch die Einw. von HCl-Gas in eine spröde Masse verwandelt, die durch geringen Druck in Pulver zerfällt. Das Pulver wird durch Auswaschen von Säure befreit, getrocknet und mit konz. HNO_3 behandelt. In dieser l. es sich unter Bildung einer zähen Fl., aus welcher durch Zusatz von W. niedrige Nitrate, durch Zusatz von H_2SO_4 höhere Nitrate gefällt werden. (EP. 9284. 16/5. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 463. 31/5.) BODL.

J. H. Parkinson, Stretfort, *Verfahren zur Trennung und Gewinnung der Bestandteile von Gasgemischen.* Die *Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft* erfolgt durch Abkühlung der Luft vermittels flüssigen Sauerstoffs, bis sie sich bei gewöhnlichem Druck verflüssigt. Der flüssige Sauerstoff soll durch Zentrifugalkraft vom flüssigen Stickstoff getrennt werden oder durch einen Elektromagnet, der den Sauerstoff festhält, oder es soll durch fraktionierte Erwärmung der Stickstoff abdestilliert werden, oder endlich es soll die Luft nur so weit abgekühlt werden, daſs nur der Sauerstoff sich verflüssigt. In allen Fällen soll der entweichende Stickstoff dazu verwandt werden, um die Luft vorzukühlen. Auch zur Abscheidung von CO_2 aus Hochofengasen, Kohlenoxyd aus Wassergas, Reinigung von Stickoxydul soll ein ähnliches Verf. Verwendung finden können. (Nach den Verss. von DEWAR, **93**. I. 1004, läfst sich eine Trennung des Sauerstoffs vom Stickstoff durch Magnetismus oder fraktionierte Abkühlung nicht durchführen, allenfalls durch fraktionierte Verdampfung. D. Ref.) (EP. 4411. 5/3. 93.; J. Chem. Soc. Ind. **12**. 545. 30/6.) BODL.

H. W. Picton, London, und **S. E. Linder**, Oakfield, *Darstellung von Zinnober.* Man suspendiert schwarzes Quecksilberoxyd in W., welches mit H_2S gesättigt ist u. auf 160° erwärmt wird, wobei die schwarze Modifikation allmählich in die rote übergeht. Wenn man die Überführung durch Alkalisulfidlsgg. vornimmt, ist es schwer, den letzten Rest der letzteren auszuwaschen. (EP. 5120. 15/3. 92.; J. Chem. Soc. Ind. **12**. 529. 30/6.) BODL.

F. B. Stone, Belvedere, *Methode, Kupfer vom Arsen zu befreien.* Man schm. das arsenhaltige Kupfer und befreit es wie gewöhnlich von Eisen, Blei und Zink. Man läfst es dann oxydieren, bis es spröde wird und hellroten Bruch hat, fügt Kalium- oder Natriumcarbonat, Hydrat oder Nitrat in etwa der zehnfachen Menge vom Arsen zu, mindestens aber 10% vom Kupfer, erhält das Metall 20—30 Minuten in Berührung mit dem Zusatz im geschmolzenen Zustande und gieſst es dann unter sorgfältiger Entfernung der Schlacke in Mulden. Das Kupfer wird darauf wie gewöhnlich raffiniert und gepolt. (EP. 4251. 27/2. 93.; J. Chem. Soc. Inst. **12**. 524. 30/6.) BODL.

H. A. Penrose, Swansea, *Verbesserungen in der Behandlung zinkhaltiger Gold- und Silbererze.* Etwa 25% Zink enthaltende Erze werden mit ein Viertel ihres Gewichtes Anthracitpulver gemischt und dann durch allmähliche Erhitzung auf helle Rotglut 12 Stunden lang geröstet. Bei der nachfolgenden Extraktion von Gold,

Silber und Zink nach den gewöhnlichen Methoden sollen geringere Verluste an Edelmetallen eintreten als bei der üblichen Röstung. (EP. 7832. 26/4. 92.; J. Chem. Soc. Ind. **12**. 522—23. 30/6.) BODL.

C. F. Hengst, Plumstead, *Neue Metalllegierung.* Die als *„Promethium"* oder *„titanisches Metall"* bezeichnete Legierung wird durch Zusammenschmelzen von 60% Kupfer, 38% Zink- und 2% Aluminium unter Einrühren von Natrium hergestellt. Das Natrium soll die Zähigkeit der Legierung und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Luft oder Seewasser erhöhen. (EP. 8861. 10/5. 92.; J. Chem. Soc. London **12**. 523. 30/6.) BODL.

C. F. Cross, E. J. Bevan und **C. Beadle**, London, *Verbesserungen im Auflösen von Cellulose und ähnlichen Verbindungen.* Gegenstand des Patentes ist die S. 32 beschriebene Umwandlung von Cellulose in Cellulosenatriumxanthat. Man behandelt gebleichte Baumwolle oder irgend eine aus Flachs, Jute, Hanf oder Holz dargestellte Form der Cellulose mit 15%iger Ätznatronlsg., entfernt den Überschufs der Lauge durch Auspressen, so dafs die Cellulose das 3—4fache ihres Gewichtes an Lauge oder 40—50% an Alkali zurückhält, u. unterwirft dieselbe in einem geschlossenen Raume der Einw. von CS_2-Dampf, wobei 30—40% von dem Gewicht der Cellulose an CS_2 angewandt werden. In etwa 3—5 Stunden vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur die Rk., und das entstandene Produkt ist in W. l. Die Nebenprodukte der Rk. sind meist nicht störend, können aber durch wiederholte Lsg. in W. und Ausfällung durch Kochsalz oder A. entfernt werden, oder sie können durch SO_2 entfärbt werden. Das l. Cellulosederivat wird in Cellulose zurückverwandelt, spontan durch langes Stehen, durch Erwärmung auf 80—100° oder durch Behandlung mit oxydierenden Stoffen. Gießt man z. B. die Lsg. auf irgend eine Oberfläche und trocknet bei 100°, so erhält man eine durchsichtige Haut, aus der durch Auswaschen die Alkalisalze entfernt werden können. Das Endprodukt hat alle für die Cellulose charakteristischen Eigenschaften, besonders in bezug auf das Verhalten gegen Lösungsmittel, alkal. Fll. und oxydierende Stoffe. Es kann diese Substanz auf Geweben oder Garn niedergeschlagen oder zur Bekleidung von Metallgaze verwandt werden. (EP. 8700. 7/5. 92.; J. Chem. Soc. Ind. **12**. 516—17. 30/6.) BODL.

Brooke, Simpson und **Spiller, Lim.**, **A. G. Green** und **T. A. Lawson**, London, *Verbesserung in der Fabrikation von Azofarbstoffen.* Ein roter Farbstoff, der Wolle in saurem Bade waschecht färbt, wird durch Kombination von *diazotiertem Azoxytoluidin*, F. 168°, mit einem Mol. *α-Naphtol-p-sulfosäure* und einem Mol. *β-Naphtoldisulfosäure R* hergestellt. Der ausgesalzene Farbstoff bildet ein dunkelrotes, in W. ll., in A. unl. Pulver, dessen rote wss. Lsg. durch Ätznatron orangerote Färbung annimmt. Verdünnte Säuren fällen den Farbstoff nicht aus. Konz. H_2SO_4 l. ihn mit bläulich-roter Farbe. (EP. 10 915. 9/6. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 516. 30/6.) BODL.

W. Foulis, Glasgow, *Gewinnung von Cyaniden aus Leucht- und Heizgas.* Man leitet das Gas durch eine Suspension von gefälltem Eisenoxyd in Alkalicarbonat und gewinnt Ferrocyanide durch Eindampfen der Fl. (EP. 9474. 18/5. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 511. Juni.) BODL.

V. B. Lewes, Greenwich, London, *Verbesserungen in der Fabrikation von Leuchtgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen.* Man leitet in glühenden Koks überhitzten Wasserdampf, der mit flüssigen KW-stoffen beladen ist. Der Wasserdampf reagiert vorzugsweise mit dem Koks unter Bildung von Wassergas, u. die Öle werden dadurch vor zu starkem Zerfall geschützt. Man führt Dampf und Öl so lange zu, als die Temperatur des Koks für die Zers. des Wasserdampfes hoch genug ist, dann spült man die KW-stoffe durch reinen Dampf aus, bringt durch Zuführung von Luft den Koks wieder zum Glühen, wobei die aus den KW-stoffen abgeschiedene Kohle verbrennt, und läfst von neuem das Gemisch von Öl und Dampf zutreten. Das Gasgemisch wird in einer auf 1000° erhitzten Retorte fixiert. Um zu erkennen, ob das Verhältnis von Dampf zu Öl richtig ist, läfst man aus dem Generator etwas Gas austreten; dasselbe mufs braune Farbe besitzen. Bei einem Überschufs von Dampf ist das Gas weifs, bei einem Überschufs von KW-stoffen schwarz und rufsig. (EP. 16 258. 10/9. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 511. 30/6.) BODL.

T. J. Hutchinson und **R. Hardman**, Bury, *Wiedergewinnung von Stoffen aus beschädigten, wasserdicht gemachten Geweben.* Wenn der wasserdichte Überzug auf Geweben verdorben ist, sind die imprägnierten Stoffe wertlos. Um diesen bei seidenen u. wollenen Stoffen beträchtlichen Schaden zu vermeiden, u. zugleich das Gewebe für die nochmalige Imprägnierung geeigneter zu machen, entfernt man den Kautschuk durch Behandlung mit warmem Oliven-, Raps- oder Baumwollsamenöl, preſst den Überschuſs des Fettes ab und entfernt den Rest durch PAe. (EP. 11 994. 28/6. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 517. 30/6.) BODL.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleïns.* Bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit monoalkylierten Derivaten des o-Amido-p-Kresols nach dem Verf. des Hauptpatentes entstehen neue Rhodaminfarbstoffe, welche in ihren Eigenschaften den symmetrischen Dialkylrhodaminen des Patentes Nr. 48 741 sehr ähnlich sind. Zur Darst. der als Ausgangsstoffe benutzten Monoalkyl-m-amidokresole stellt man zunächst durch Sulfurieren aus Monomethyl-, bezw. Monoäthyl-o-toluidin die entsprechenden p-Sulfosäuren dar und schmilzt diese dann in der bekannten Weise mit Kali. Die so erhaltene Methylverb. schmilzt bei 108°, die Äthylverb. bei 87°. Die Herstellung der Farbstoffe daraus erfolgt nach dem in der Patentschrift Nr. 48 731 angegebenen Verf. (Patentbl. **14**. 700. DRP. 69 074. 23/7. 92.; VII. Zus.-Pat. zu 44 002. 13/11. 87. — C. **88**. 1253 und VI. Zus.-Pat. zu 59 996. — C. **92**. I. 471.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung einer α-Naphtylamindisulfosäure aus Acet-α-naphtalid oder $\alpha_1\alpha_2$-Acetnaphtalidsulfosäure.* Während die $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylaminmonosulfosäure sich nicht direkt weiter sulfurieren läſst, erhält man bei der Behandlung der Acetylverb. der oben genannten Säure mit 8 Teilen rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt eine α-Naphtylamindisulfosäure, deren Konstitution vermutlich $\alpha_1\alpha_2\beta_4$ ist. Das gleiche Produkt, wenn auch nicht in reiner Form, erhält man durch direktes Sulfurieren von α-Acetnaphtalid. Die Säure bildet ein in W. äuſserst lösliches Natronsalz; das saure Bariumsalz ist schwer löslich. Durch salpetrige Säure erhält man eine Diazoverb., welche sich aus konz. Lgg. durch Kochsalz in blaſsgelben Nadeln abscheiden läſst und mit Aminen und Phenolen etc. Azofarbstoffe liefert; andererseits ist die beschriebene Naphtylamindisulfosäure auch der Kombination mit Diazoverbb. fähig. (Patentbl. **14**. 773. DRP. 69 555. 9/7. 92.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwighafen a. Rh., *Darstellung von alkylierten m-Amidophenolen.* Durch Sulfurierung von Monoalkyl-o-toluidin nach dem im Patent Nr. 48 151 für Monoalkylanilin angegebenen Verf. erhält man die monoalkylierten o-Toluidin-p-sulfosäuren. Dieselben liefern beim Verschmelzen mit der zwei- und dreifachen Menge Kali oder Natron bei 220—260° die entsprechenden Monoalkyl-o-amido-p-kresole, welche aus der mit Sodalsg. übersättigten Reaktionsmasse durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden können. Das Monomethyl-o-amido-p-kresol schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Bzl. und Lg. bei ca. 108°, das Monoäthyl-o-amido-p-kresol bei etwa 87°. Die Produkte sollen zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 806. DRP. 69 596. 21/7. 92.; II. Zus.-Pat. zu 44 792. 18/3. 88. und I. Zus.-Pat. zu 48 151. — C. **90**. I. 303.)

Druckfehlerberichtigung.

Seite 576 Zeile 14 v. u. hinter „Hydroxyls" schalte ein: „welche sich in o-Stellung befinden".
„ 577 „ 18 v. o. statt „280—287°" lies: „280—284°".
„ 577 „ 20 v. o. statt „153°" lies: „183°".
„ 577 „ 20 v. u. statt „o-p-Dibromchinolin" lies: „o-γ-Dibromchinolin".
„ 577 „ 20 v. u. statt „89—90°" lies: „101—102°".

Schluſs der Redaktion: den 19. Sept. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 15. 11. Oktober.

Apparate.

Ed. Wiederhold, *Filtriertrichter mit isolierenden Erhöhungen auf der äufseren Seite des Einsatztrichters.* Zum Filtrieren von tierischen und pflanzlichen Ölen benutzte man bisher Glastrichter mit Einsatztrichtern aus Porzellan. Diese Trichter hatten den Nachteil, dafs man die Rinnen auf der inneren Seite des Glastrichters schwer reinigen oder schwer auf ihre Reinheit prüfen konnte. Vf. hat diese isolierenden Rinnen von der inneren Seite des Glastrichters auf die äufsere Seite des Porzellaneinsatztrichters verlegt, wodurch eine leichte Reinigung und Kontrolle der Reinheit ermöglicht wird. Die von der kgl. Porzellan-Manufaktur in Berlin hergestellten Einsatztrichter aus Porzellan sind so dünn, dafs sie sich ohne Beschwerung leicht in Glastrichter aller Gröfsen einsetzen lassen. (Chem.-Ztg. **17**. 1209.) HEFELMANN.

von Poncet, *Filtriertrichter.* Dieser Trichter (Fig. 82) gestattet, die Filtration jeglicher Fl. mit ganz glattem Filter in der kürzesten Zeit zu bewirken. Die im Inneren angeordneten Rippen sind durch Übersetzungen in derselben Stärke, wie sie am oberen Rande beginnen, bis zu ihrer Einmündung in das Abflufsrohr durchgeführt, vermöge dessen das Filter auf seiner ganzen Fläche frei liegend bleibt u. das Filtrat ungehindert abfliefsen läfst. Es ist einleuchtend, dafs dadurch das Filter mit seiner ganzen Fläche in Thätigkeit tritt, den Filtrationsprozefs im höchsten Mafse beschleunigt und auch bei z. B. flüchtigen Sachen den bisher unvermeidlichen Verlust, der durch Verdunstung entstand, wesentlich verringert. Zur besseren Zirkulation der Luft sind an dem Trichter von aufsen vier feine Rippen angebracht, welche den nötigen Abstand desselben von der untergestellten Auffangflasche halten u. dadurch die Luft aus derselben ungehindert abströmen lassen. Der Trichter wird von v. PONCET, Glashüttenwerke, Berlin SO, Köpnicker Strafse 54, in vier verschiedenen Durchmessern: 7, 11, 16 u. 24 cm zu den Preisen von 0,30, 0,40, 0,70 und 2 Mark pro Stück geliefert. (Sep. v. Vf.) ARENDT.

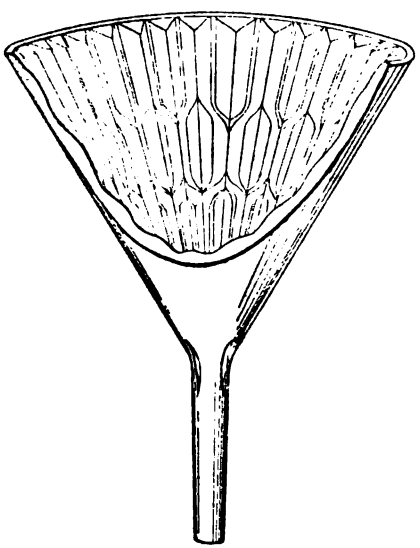


Fig. 82.

L. E. O. de Visser, *Versuche mit dem Manokryometer.* Die Formel von CLAPEYRON (1834) und THOMSON (1851):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \cdot \frac{(\sigma - \tau)}{r} \cdot 10333,$$

welche die Abhängigkeit der Änderung des Schmelzpunktes dT von der Änderung des Druckes dp, der absoluten Temperatur T, der Volumdifferenz von 1 kg der flüss. Substanz gegen 1 kg der flüssigen Substanz $\sigma - \tau$, dem mechanischen Wärmeäquivalent E und von der Schmelzwärme r ausdrückt, ist experimentell noch nicht durchaus einwandsfrei erwiesen, und deshalb bestimmte der Vf. die hier in Betracht kommenden Gröfsen an der *Essigsäure*. Zur *Reinigung* wurde die nur W. als Verunreinigung enthaltende Säure mehrfach zur Krystallisation gebracht und die Mutterlauge immer entfernt. Dann wurde sie unter Ausschlufs von Luft destilliert und in einen grofsen Kolben gebracht, dessen Hals ausgezogen u. zugeschmolzen wurde. Man liefs langsam in einem Keller bei sehr konstanter Temperatur krystallisieren, hing dann den Kolben umgekehrt auf, so dafs die Mutterlauge in den ausgezogenen Hals tropfte, entfernte diese nach einiger Zeit durch Abbrechen der Spitze, schmolz wieder zu, erwärmte die Krystalle, bis sie bis auf einen kleinen Rest schmolzen, liefs langsam krystallieren, entfernte wie früher die Mutterlauge und wiederholte diese Behandlung so lange, bis die abgelassene Mutterlauge konstanten K. zeigte. Diese Behandlung erfordert mehrere Monate, giebt aber ein reines, vollständig durchsichtiges Prod.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des F. von dem Druck verwandte der Vf. den als *Manokryometer* bezeichneten Apparat, Fig. 83. Bei demselben wird ähnlich wie bei dem von BUNSEN angegebenen denselben Zwecken dienenden Apparat die Temperatur verändert u. der Druck, der durch das Schmelzen der festen Essigsäure in einem geschlossenen Apparate hervorgerufen wird, gemessen. Die Essigsäure befindet sich in dem etwa 46 ccm fassenden Reservoir R und wird durch Quecksilber von der Luft, die sich in der Kugel a u. der 1 m langen Kapillare A befindet, getrennt. a faſst ca. 1,3 ccm, A ca. 0,13 ccm. Beide sind genau kalibriert, und der Druck wird an dem Stande des Quecksilbers in A gemessen. Die Kugel b dient dazu, den Eintritt von Luft nach R bei völliger Erstarrung der Essigsäure zu verhindern. Dieser und alle übrigen Glasapparate wurden vor der definitiven Benutzung so lange, mit Essigsäure behandelt, dafs dieselben durch die Säure nicht weiter angegriffen werden konnten. Es wurden drei Messungen des Druckes und der Temperatur bei offenem Manometer, bei 11,4 und bei 26,8 Atmosphären vorgenommen. Bei offenem Manometer stand das Quecksilber in der Kapillare B, so dafs der Kapillardruck des Quecksilbers eliminiert war. Nach DAMIEN (**91**. I. 953) wurde die Abhängigkeit der Schmelztemperatur t, t_0 von dem in Atmosphären ausgedrückten Druck p durch eine parabolische Gleichung dargestellt:

$$t = t_0 + a(p-1) - b(p-1)^2.$$

Aus den Versuchen des Vfs. ergaben sich die Werte $a = 0{,}024\,353°$ C, $b = 0{,}000\,009\,36°$ C. und $\frac{dT}{dp}$ 0,024 35° C.

Das Verhältnis $\frac{\sigma - \tau}{r}$ wird für W. direkt im BUNSEN'schen Eiskalorimeter erhalten. Um den Wert des nämlichen Verhältnisses für Essigsäure festzustellen, benutzte der Vf. das „Essigkalorimeter", Fig. 84. Dasselbe besteht aus dem inneren eigentlichen Kalorimeter C u. der Hülle M, welche die Temperaturkonstanz bewirkt. Beide werden mit wasserfreier Essigsäure gefüllt, und der Boden beider wird mit Quecksilber bedeckt. Während der Herrichtung für den Versuch tauchen die Enden der Kapillaren in Quecksilber, so dafs diese selbst immer mit Quecksilber gefüllt bleiben. In das enge Rohr in C giebt man etwas W., u auf den Boden des Rohres etwas Asbest. Man füllt eine gewogene Menge W. in einen Glascylinder, erwärmt

den Cylinder mit Inhalt auf die Temperatur des sd. W., läfst ihn in das enge Rohr fallen und bestimmt durch Wägung das Volum des infolge der Ausdehnung der Essigsäure beim Schmelzen ausfliefsenden Quecksilbers. In gleicher Weise bestimmt man den Wärmewert eines genau gleichen leeren Cylinders vor u. nach jedem Vers. mit W. Die dem Kalorimeter durch das heifse W. zugeführte Wärme ergiebt sich aus dem Gew. des W., seiner spezifischen Wärme u. der Differenz der Temperaturen des sd. W. und der schm. Essigsäure. Im Mittel aus acht nahe übereinstimmenden Verss. ergab sich als Wert des Verhältnisses $\frac{\sigma-\tau}{r} = 0{,}000\,003\,4425$.

Zur Kontrolle dieses Wertes wurden auch direkte Bestimmungen von $\sigma-\tau$ und von r vorgenommen. Zur Bestimmung von $\sigma-\tau$ diente das Dilatometer, Fig. 85. Die Kugel D desselben faſste 145 g Essigsäure. Die Kapillare mit der Erweiterung a wurde durch Leerpumpen des Apparates und Öffnen unter Quecksilber mit diesem gefüllt, und das beim Schmelzen des Eg. ausfliefsende Quecksilber wurde gewogen. Der erhaltene Wert von $\sigma-\tau = 0{,}000\,15955$ weicht von dem von PETTERSON erhaltenen sehr erheblich ab, und diese Abweichung läfst sich durch einen geringen

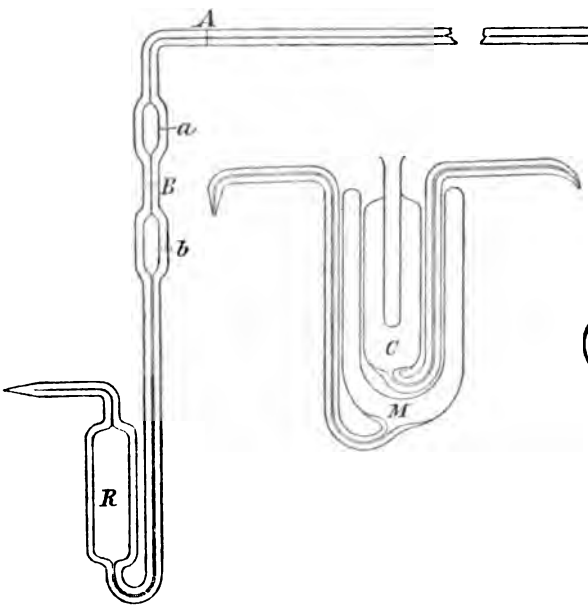


Fig. 83.

Fig. 84.

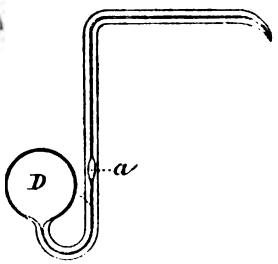


Fig. 85.

Wassergehalt der von PETTERSON angewandten Essigsäure befriedigend erklären. Die *Schmelzwärme* r der Essigsäure wurde aus den Lösungswärmen von fester u. flüssiger Essigsäure in W. bestimmt. Die Lösungswärmen, die in einem Wasserkalorimeter ermittelt wurden, betrugen für die Lsg. von einem Gramm flüssiger Essigsäure bei F. von Eg. +5,578 cal. u. für die Lsg. von einem Gramm fester Essigsäure −40,838. also $r = 46{,}416$ cal. und $\frac{\sigma-\tau}{r} = 0{,}003\,4374$, während direkt der Wert 0,003 4425 gefunden wurde. Während der direkt gefundene Wert $\frac{dT}{dp} = 0{,}024\,21°$ C. ist, ist der

aus den angegebenen Daten berechnete 0,024 35° C., beide stehen also in befriegend Übereinstimmung.

Folgende *Konstanten der Essigsäure* ergaben sich aus den Unterss: F_{760}. 16,27 (Glasthermometer) und 16,5965 Wasserstoffthermometer. Für die flüssige Säure i $D^{16,67}_{16,67}$. 1,054 30, $D^{16,67}_{4}$. 1,053 15, und das spezifische Volum 0,949 53; für die fe Säure ist $D^{16,67}_{4}$. 1,265 85, und das spezifische Volum 0,789 98. (Rec. trav. chim. Pa Bas. **12**. 101—40. Utrecht. Lab. von MULDER.) BODLÄNDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. A. Le Bel, *Polarimetrische Beobachtungen*. Vf. teilt eine grofse Reihe Beobachtungen über die Drehung sehr verschiedener Körper mit, ohne daraus zu bestimmte Folgerungen zu ziehen. (Bull. Soc. chim. Paris. [3.] **9**. 674—80. SACHSE.

William Ramsay und **John Shields**, *Die Molekularaggregation von Flüssigkeiten*. Die Association oder Dissociation der Moleküle eines gasförmigen Körp könnte man daraus beurteilen, ob der Quotient der Volumenergie, pv, durch die solute Temperatur T den für normale Gase berechneten Wert giebt. Dieser W ist, wenn man als Volum v das Volum eines Grammmoleküls des Gases einsetzt 0,0819. Weicht der für irgend ein Gas gefundene Wert $\frac{pv}{T}$ von 0,0819 ab, folgt, dafs dessen Moleküle sich im Zustande der Dissociation oder Association befinden, und der Grad der Molekularaggregation läfst sich aus der Abweichung normalen Wert berechnen. Die Vff. haben gefunden, dafs die Gleichung für *Oberflächenenergie von Flüssigkeiten* dieselbe Form besitzt. Ist γ die Oberfläch spannung einer Fl., s die Oberfläche, auf welcher ein Grammmolekulargewicht Substanz verteilt ist, und welche $= (Mv)^{2/3}$ ist, wenn M das Molekulargewicht das von 1 g der flüssigen Substanz eingenommene Volum bedeutet, so ergiebt aus Versuchen, über die teils hier, teils an anderer Stelle berichtet werden die Gleichung:

$$\gamma s = 2{,}121\,(\tau - d),$$

worin τ die von der kritischen Temperatur abwärts gezählte Beobachtungstempe und d eine Konstante — etwa 6° — bedeutet, weil die Linie, die die Abhängig der Oberflächenspannung von der kritischen Temperatur ausdrückt, ihren Au etwa 6° unterhalb der kritischen Temperatur besitzt. Ist das gewählte Molekul wicht nicht dasjenige, welches der Substanz im flüssigen Zustande zukommt, so giebt sich anstatt der Konstante 2,121 eine andere, R', und die Zahl x der einfa Moleküle, die das Flüssigkeitsmolekühl zusammensetzen, ist gleich $\left(\frac{2{,}121}{R}\right)^{3}$. liegt also die Möglichkeit vor, das Molekulargewicht von Stoffen flüssigen Zustande zu bestimmen.

Für die Prüfung der Molekularaggregation verschiedener Flüssigkeiten wur die Kapillaritätskonstanten in Temperaturabständen von etwa 30° mittels eines ge beschriebenen Apparates bestimmt. Zur Feststellung der Oberflächenspannung wu die Dichten der Fll. bei den Versuchstemperaturen festgestellt. Der Wert des V hältnisses $\frac{\gamma s}{\tau - \delta}$ wurde aus der Differenz der für γs bei zwei Temperaturen erh nen Zahlen, dividiert durch die Differenzen der Temperaturen, berechnet.

Folgende Fll. ergaben normale Werte für $K = \frac{\gamma s}{\tau - \delta}$, resp. für den A ciationsgrad x Werte, die nahe an 1 liegen:

Substanz.	Formel.	K.	x	Kritische Temp. R. u. S.	Kritische Temp. direkt beobachtet.
efelkohlenstoff. . .	CS_2	2,022	1,07	280,3°	271,8—279,6
stofftetroxyd. . . .	N_2O_4	2,110	1,01	226,4°	171,2
mtetrachlorid . .	$SiCl_4$	2,033	1,06	213,8°	221—230
hortrichlorid . . .	PCl_3	2,097	1,02	290,5°	285,5
horoxychlorid . .	$POCl_3$	2,124	1,00	329°	—
schwefel	S_2Cl_2	2,195—2,063	0,95—1,04	291,3°	—
ylchlorid	$SOCl_2$	2,007	1,08	294,2°	—
ylchlorid	SO_2Cl_2	2,161	0,97	272,2°	—
letracarbonyl . .	$Ni(CO)_4$	2,307	0,88	182,8°	—
tan	C_6H_{18}	2,217—2,259	0,93—0,91	304,0°	—
nstofftetrachlorid .	CCl_4	2,105	1,01	282,1°	278—292
chlorid	C_2H_5J	2,103—2,188	1,01—0,96	286,1°	281
ptan	C_2H_5SH	2.061	1,04	206,9°	—
oxyd	$(C_2H_5)_2O$	2,1716	0,99	191,8°	194,5
d	CCl_3CHO	2,098	1,02	272,4°	—
ieöxyd	$C_6H_{12}O_2$	2,371	0,85	310,5°	—
formiat	$H.CO_2CH_3$	2.0419	1,06	214,1°	214
chlorformiat. . . .	$Cl.CO_2C_2H_5$	2,045	1,06	290,8°	—
acetat	$CH_3.CO_2C_2H_5$	2,2256	0,99	250,5°	251
ssigester	$\left\{\begin{matrix}CH_3.CO.\\CH_3.CO_2C_2H_5\end{matrix}\right\}$	2,183	0,96	395,0°	—
lchlorid	$CH_3.COCl$	2,040	1,06	235,0°	—
äureanhydrid . . .	$(CH_3.CO)_2O$	2,129	0,99	335,9°	—
rhodanid	C_2H_5SCN	1,923	1,16	381,1°	—
senföl	C_2H_5NCS	2,068	1,04	356,7°	—
eufől	C_3H_5NCS	2,004	1,09	359,3°	—
l	C_6H_6	2,1043	1,01	288,0°	288,5
enzol	C_6H_5Cl	2,077	1,03	359,7°	360
ldehyd	$C_6H_5.CHO$	2,165	0,97	414,2°	—
enzol	$C_6H_5.NO_2$	2,230—1,956	0,93—1,13	442,4°	—
. . . . .	$C_6H_5.NH_2$	2,053	1,05	414,9°	—
nitril	$C_6H_5.CN$	2,160—2,094	0,97—1,02	336,6°	—
ol	$C_6H_5(OH)(OCH_3)$	2,011—2,156	1,08—0,96	426,8°	—
n	C_5H_5N	2,226	0,93	344,2°	—
din	$C_5H_{10}NH$	2,017—2,062	1,08—1,04	331,4°	—
lin	C_9H_7N	2,433	0,81	466,1°	—
lpropylketon . . .	$CH_3.CO.C_5H_7$	1,988—2,044	1,11—1,06	296,6°	—

Wo hier, wie beim Kohlenoxydnickel u. beim Chinolin beträchtliche Abweichungen erte für x von 1 vorkommen, sind dieselben wahrscheinlich auf Verunreinigungen uf zu grofse Zähigkeit zurückzuführen. Folgende Substanzen bestehen im gkeitszustande aus Molekülkomplexen von der durch die Werte von x ausgeen Gröfsenordnung.

Substanz.	Formel.	K.	x.
Alkohole.			
ylalkohol	$CH_3.OH$	0,933—1,046	3,43—2,89
ylalkohol	$C_2H_5.OH$	1,083—1,352	2,74—1,97
ylalkohol	$C_3H_7.OH$	1,234—1,213	2,25—2,31
propylalkohol	$CH_3.CH(OH).CH_3$	1,053—1,087	2,86—2,72
utylalkohol.	$C_4H_9.OH$	1,364—1,454	1,94—1,76
utylalkohol	$C_4H_9.OH$	1,361—1,529	1,95—1,64
ylalkohol	$C_5H_{11}.OH$	1,351—1,570	1,97—1,57
lalkohol	$C_3H_5.OH$	1,393—1,401	1,88—1,86
kol	$C_2H_4(OH)_2$	1,036—1,286	2,92—2,12

Substanz.	Formel.	K.	x.
Säuren.			
Ameisensäure	$H.CO_2H$	0,902—0,911	3,61—3,13
Essigsäure	$CH_3.CO_2H$	0,900—1,074	3,62—2,77
Propionsäure	$C_2H_5.CO_2H$	1,446—1,390	1,77—1,88
Buttersäure	$C_3H_7.CO_2H$	1,57 —1,50	1,58—1,69
Isobuttersäure	$CH(CH_3)_2.CO_2H$	1,66 —1,47	1,45—1,73
Valeriansäure	$C_4H_9.CO_2H$	1,73 —1,64	1,36—1,48
Isocaprylsäure	$C_5H_8(CH_3)_2CO_2H$	1,628—1,625	1,49—1,49
Andere Stoffe.			
Aceton	$CH_3.CO.CH_3$	1,818	1,26
Propionitril	$C_2H_5.CN$	1,450—1,567	1,77—1,57
Nitroäthan	$C_2H_5.NO_2$	1,647—1,684	1,46—1,41

In den meisten Fällen beziehen sich die kleineren Werte von x auf höhere Temperaturen; es findet also bei Temperaturerhöhung ein Zerfall der Molekülkomplexe statt. Bei dem *Wasser* steigen die Werte für K. von 0—140° von 0,87 auf 1,21 und die Werte für x betragen bei:

10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
3,81	3,68	3,44	3,18	3,13	3,00	2,96	2,83

90°	100°	110°	120°	130°	140°
2,79	2,66	2,61	2,47	2,47	2,32.

Beim Schwefel verhinderte die Zähigkeit die Bestimmung der Molekulargröfse im flüssigen Zustande.

Unter der an anderer Stelle experimentell bewiesenen Annahme, dafs die molekulare Oberflächenenergie von einer 6° unter dem kritischen Punkt liegenden Temperatur regelmäfsig mit abnehmender Temperatur zunimmt, lassen sich die kritischen Temperaturen der Fll. von normalen Molekulargröfsen berechnen. Die berechneten Werte sind in der ersten oben mitgeteilten Tabelle angegeben und stimmen mit den beobachteten, soweit ein Vergleich zur Zeit möglich ist, gut überein. (J. Chem. Soc. London. **68**. 1089—1109. Sept. London.) BODLÄNDER.

Anorganische Chemie.

A. Petermann und **J. Graftiau**, *Zusammensetzung der Atmosphäre* (vergl. **22**. II. 201). Die Unters. bezieht sich speziell auf den Gehalt der atmosphärischen Ndd. an Stickstoffverbb. Zur Bestimmung des Ammoniaks bedienten sich die Vff. der auf der Anwendung des NESSLER'schen Reagens beruhenden Methode von FLECK. Die Titrationen wurden mit den Destillaten der meteorischen Wässer ausgeführt, zu deren Gewinnung den Wässern einige Tropfen reiner Kalilauge zugefügt worden waren. Zu der Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure benutzten Vff. die Methode von WARINGTON unter Anwendung eines Zinkkupferpaares als Reduktionsmittel. Die meteorischen Ndd. (Regen Schnee, Reif) wurden ohne Unterbrechung vom 1. Jan. 1889 bis 31. Dez. 1891 aufgesammelt und analysiert, sobald ihre Menge zur Analyse hinreichend war. Im ganzen wurden 141 Bestimmungen des ammoniakal. N und ebenso viel Bestimmungen des N als Salpetersäure und salpetrige Säure ausgeführt. Die folgende Tabelle giebt die jährliche Regenmenge pro Hektar in Litern und den mit dieser Regenmenge gefallenen N in den verschiedenen Formen in Milligramm. Die zweite Hälfte der Tabelle giebt den mittleren Gehalt des Wassers pro Liter in Milligramm.

	Pro Hektar.				Pro Liter.		
	Regenwasser.	Amm.-Stickstoff.	Salpeter-Stickstoff	Gesamt-Stickstoff.	Amm.-Stickstoff.	Salpeter-Stickstoff.	Gesamt-Stickstoff.
1889	7 415 000	8 698 690	1 703 040	10 401 730	1,17	0,23	1,40
1890	6 945 000	7 095 960	1 751 110	8 847 070	1,02	0,25	1,27
1891	6 419 000	7 966 770	3 725 750	11 692 520	1,24	0,58	1,82
	20 779 000	23 761 420	7 179 900	30 941 320	1,14	0,35	1,49

Der Gehalt an verbundenem Stickstoff beträgt also im Regenwasser von Gembloux in Belgien 1,49 mg pro Liter im Mittel. Für eine Regenhöhe von 692 mm (Mittel von 1889 bis 1892) erhält man also 10,31 kg verbundenen N pro Hektar und Jahr. Diese Zahl ist geringer, als das in Montsouris gefundene Mittel 14,28 kg u. geringer als das Mittel der deutschen und italienischen Versuchsstationen 11,30 kg, aber sie ist gröfser, als das Mittel von Rothamsted, das nur auf 7,36 kg steigt.

Die Zus. der meteorischen Ndd. ist nicht nur bezüglich des Gesamtstickstoffs sehr verschieden, sondern auch in bezug auf das Verhältnis zwischen dem ammoniakal. und Salpeterstickstoff, sobald man verschiedene Regen oder verschiedene Monate und Jahre miteinander vergleicht. Merkwürdig ist indes, dafs bei dem Vergleiche von Mitteln aus mehrere Jahre fortgesetzten Unterss. das fragliche Verhältnis in den verschiedenen Ländern, für die man genaue Bestimmungen hat, ziemlich konstant wird. Auf 100 Gesamtstickstoff hat man:

	Ammoniakal. Stickstoff	Salpeterstickstoff
Gembloux	76	24
Rothamsted	75	25
Montsouris	73	27
Deutsche und italienische Stationen	73	27

Jedenfalls überwiegt somit der Stickstoff als Ammoniumcarbonat sehr beträchtlich den Stickstoff als Ammoniumnitrat oder -nitrit.

Obwohl der Gehalt der meteorischen Wässer an verbundenem N sehr veränderlich ist, so zeigt sich doch folgendes Gesetz ganz allgemein. Der Gehalt der meteorischen Wässer an N-Verbb. sinkt vom April ab, erreicht im Juni oder Juli ein Minimum und steigt dann wieder regelmäfsig, um im Februar das Maximum zu erreichen. Die Menge der Ndd. verfolgt dagegen den umgekehrten Gang und hat im Februar ein Minimum, im Juni oder Juli ein Maximum. Mehr als alle anderen Umstände hat demnach die Menge der wss. Ausscheidungen Einfluſs auf ihren Gehalt. Das Prod. aus beiden Faktoren, absolute Regenmenge und Gehalt derselben, giebt die Menge von N-Verbb., die auf die Einheit der Fläche kommen. Die Werte dieser Prodd. bilden eine Linie, die im allgemeinen parallel mit der Linie verläuft, welche die Menge des gefallenen W. darstellt. Diese Menge ist also der vorherrschende Faktor, der die Zufuhr an N-Verbindungen pro Hektar bestimmt, gleichgültig wie der Gehalt ist.

Wie schon BOUSSINGAULT gefunden, sind langsame wss. Ausscheidungen oder feste reicher an N-Verbb., als der gewöhnliche Regen. Hierauf beruht das Absteigen der Kurve, die den Gehalt ausdrückt, vom Februar bis zum Sommer. Aufser den laufenden Bestimmungen haben Vff. noch eine Reihe solcher mit Schnee, Reif und Nebel ausgeführt, die wieder aufserordentlich hohe Gehalte ergeben haben, wie die folgenden Zahlen, die Milligramme verbundenen N ausdrücken und pro Liter gelten, darthun:

Nebel . . .	2,60	5,64	5,00	—	—	—
Reif	5,86	7,70	9,00	8,00	7,05	Im Mittel 7,52
Schnee . . .	6,24	9,96	8,14	7,68	5,00	Im Mittel 7,40.

Zwischen dem Gehalte der meteorischen Wässer an Salpetersäure und d elektrischen Entladungen lassen sich keine Beziehungen aufstellen. Hierzu wird jedenfalls fortgesetzte Beobachtungen dieser Erscheinungen nicht allein, soweit sie sichtbar sind, sondern auch soweit sie als allgemeiner elektrischer Zustand d Atmosphäre auftreten, gehören. (Bull. Stat. agric. Gembloux Nr. 52. 1—26. Ju SACHSSE.

Charles A. Parsons, *Versuche über das Verhalten von Kohlenstoff bei hoh Temperaturen und unter starken Drucken und in Berührung mit anderen Substan* Um widerstandsfähigere Kohlenfäden für Glühlichtlampen zu erhalten, wu Kohlenstäbe mit flüssigen und festen Medien unter verschiedenen Drucken umg und durch elektrische Ströme stark erwärmt. War die umgebende Substanz Paraffin, Sirup, Kohlenstofftetrachlorid oder CS_2, der Druck 5—15 Tonnen auf Quadratzoll und der Strom 100—300 Ampères bei einem anfänglichen Stabdu messer von $^1/_4$ Zoll, so setzte sich nur eine rufsige Kohle auf dem Stabe ab, o dessen Beschaffenheit zu verändern. In einer Umgebung von Sand, Thonerdehy oder von einem Gemisch beider nahm die Dichte des Stabes von 1,6 auf 2,4 zu, die Härte erreichte die von guter Retortenkohle; krystallinische Struktur war vorhanden. Bei elektrischer Erhitzung in einem schichtenweise geordneten Gem von Quarz und Kalk unter 5—30 Tonnen Druck auf den Quadratzoll überzog der Stab mit einer harten Kruste, die undurchsichtig war, von HF nicht angegr wurde, Rubin ritzte und Diamant abschliff. Die Substanz ist wahrscheinlich mit *Diamantbort* identisch, dessen natürliche Entstehungsbedingungen vermutlich ähnl waren. (Philos. Mag. [5.] **36**. 304—7.) BODLÄNDER.

A. Carnot, *Untersuchung der Manganoxyde durch Wasserstoffsuperoxyd.* (B Soc. Chim. Paris **9**. 646—50. — C. **93**. II. 191.) ARENDT.

A. Granger, *Über krystallisiertes Kupferphosphür.* (Bull. Soc. Chim. Pari 661—63. — C. **93**. II. 418.) ARENDT.

E. F. Smith und **V. Oberholtzer**, *Über die Einwirkung verschiedener Gase Molybdän und Wolfram.* (Z. anorg. Ch. **5**. 63—69. — C. **93**. II. 644.) ARENDT.

Knörtzer, *Legierungen.* Nach ROBERTS AUSTEN ist der Einfluſs, den ge Mengen einer Verunreinigung auf die mechanischen Eigenschaften eines Metalls h proportional dem Atomvolum der fremden Substanz. In früheren Mitteilungen AUSTEN gezeigt, daſs es sich so bei dem Golde verhält (mit Ausnahme der Fälle, Aluminium und Lithium die betreffenden Verunreinigungen sind), er hat sich mit dem Eisen beschäftigt, wobei er sich auf die Arbeiten von OSMOND stützte, giebt nun seine Resultate bezüglich des Kupfers. KNÖRTZER berichtet nun über Arbeit, wobei wir uns hier auf die wohl auch von AUSTEN gezogenen Schluſsfolgerun beschränken. In dem Falle des Goldes hat die oben erwähnte Hypothese nur anormale Verhalten des Aluminiums und Lithiums gegen sich, die das Gold wi standsfähiger machen, als man nach ihrem Atomvolum erwarten sollte. Indes ha neuere Verss. gezeigt, daſs die Beziehungen zwischen Gold und Aluminium ganz sondere sind, und auſserdem muſs man das Atomvolum von Al wohl auch noch zweifelhaft ansehen. Andererseits zeigen die Arbeiten von OSMOND den Einfluſs Atomvolums, indem sie beweisen, daſs die Ggw. von Elementen mit groſsem Ato volum die Umwandlung des harten β-Eisens in weiches α-Eisen beschleunigt, währ die Elemente mit schwachem Atomvolum diese Umwandlung verzögern. Bei d

Kupfer führen zwei Ursachen zu grofsen Komplikationen. 1. kann das Kupfer vielleicht in mehr als einem Zustande bestehen, und der Übergang aus dem einen in den anderen kann durch die Ggw. des zugesetzten Elementes bewirkt werden. 2. kann man nicht beweisen, dafs der ganze zugesetzte Körper in der M. des Cu unoxydiert geblieben ist. Nichts destoweniger ist bewiesen, dafs Wismut, Kalium und Tellur, alle mit gröfserem Atomvolum als das Kupfer, dessen Zähigkeit bedeutend vermindern. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 731—35. 5/9.) SACHSSE.

Organische Chemie.

Maquenne, *Tetrajodäthylen.* Vf. hat gefunden, dafs bei der Darstellung von Tetrajodäthylen (**93**. I. 149) sich eine gewisse Menge von dem von BAEYER beschriebenen Dijodacetylen bildet. Dasselbe hat eine beträchtliche antiseptische Wirkung. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 643. [28/7.] 5/9.) SACHSSE.

W. A. C. Rogers, *Die Darstellung von aktivem Amylalkohol u. aktiver Valeriansäure aus Fuselöl.* Nach der von LE BEL vorgeschlagenen Methode wurde in Fuselöl Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei der aktive Amylalkohol gröfstenteils unverändert bleibt, während der inaktive in Amylchlorid übergeführt wird. Bessere Ausbeuten gab eine von ODLING und MARSH vorgeschlagene *Modifikation der Methode von Le Bel*, nach welcher ein Gemisch von Fuselöl mit dem doppelten Volum rauchender HCl, D. 1,2, 3 Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr erwärmt wird. Es bilden sich dabei drei Schichten; die oberste besteht fast völlig aus dem Chlorid des inaktiven Amylalkohols, die sehr kleine, mittlere Schicht aus Amylchlorid u. Amylalkohol, die untere aus einer Lsg. von Amylalkohol in HCl, aus welcher durch Verdünnung mit W. die Hauptmenge des Alkohols, durch Dest. der Rest abgeschieden wurde. Der A. wurde mehrfach auf dieselbe Weise behandelt, bis sein Drehungsvermögen nicht mehr stieg, und es wurden nach fünfmaliger Wiederholung des Prozesses aus 16,2 l Fuselöl 250 ccm aktiver Amylalkohol erhalten, der K_{758}. 128,35 bis 129,15°, D^{22}_{22}. 0,818 u. $[\alpha]_D$ bei 22° −5,2° zeigte. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat wurden aus 40 ccm dieses Alkohols 19 ccm *aktiver Valeriansäure* gewonnen vom K_{758}. 174,5—175,3, D^{22}_{22}. 0,936 und $[\alpha]_D$ bei 22° +13,9°. Eine Valeriansäure von denselben Eigenschaften wurde auch direkt aus dem zur Darst. des Amylalkohols angewandten Fuselöl gewonnen. — Die oberste, wesentlich aus Amylchlorid bestehende Schicht, welche bei Einw. von rauchender HCl auf Fuselöl sich gebildet hatte, enthielt eine kleine Menge einer höher sd. Fraktion, die sich als *Diamyläther* auswies. Derselbe, $(C_5H_{11})_2O$, hat K_{758}. 166,9—167,9° und die DD. 77,7—80 (berechnet 79). Diamyläther bildet sich nicht bei der Einw. von Amylchlorid auf Amylalkohol in Anwesenheit von HCl. (J. Chem. Soc. London **63**. 1130—35. September. London. Royal. Coll. of Science.) BODLÄNDER.

A. Hutchinson und **W. Pollard**, *Notiz über Bleitetracetat.* Löst man Mennige in h. Eg., so scheiden sich beim Abkühlen farblose Krystalle von *Bleitetracetat* aus. Dieselben haben die Zus. $Pb(CH_3CO_2)_4$ und werden durch W. in PbO_2 und Essigsäure zerlegt. Die von JACQUELAIN 1851 angegebene Formel $PbO_2.3(C_2H_4O_2)$ ist falsch. Die Krystalle schm. bei 175° und zers. sich bei wenig höherer Temperatur. In konz. HCl l. sie sich unter Bildung von Bleitetrachlorid. Mit Propionsäure giebt Mennige ein ähnliches krystallisiertes *Tetrapropionat.* (J. Chem. Soc. London **63**. 1136—37. Sept. Cambridge.) BODLÄNDER.

A. Verley, *Darstellung der Amide.* Bei der Darst. eines Amids durch trockene Dest. des Ammoniaksalzes erhält man meist ein aus W., dem Amid, dem unzersetzten Ammoniaksalz u. etwas Säure (hervorgegangen aus der Zers. des Ammoniak-

salzes) bestehendes Destillat, das sich schwierig reinigen läßt. Man kann diese Übelstände vermeiden, wenn man das Natron- oder Kalisalz der betreffenden Säure mit dem Chlorhydrat der Base, die man in die Rk. einführen will, destilliert. Das Ammoniaksalz, das durch doppelte Zers. entsteht, bildet sich bei einer Temperatur, bei der es nicht bestehen kann, und spaltet sich augenblicklich in W. und das entsprechende Amid. Vf. hat auf diese Weise die folgenden Amide dargestellt. *Acetamid.* Man destilliert ein äquimolekulares Gemisch von geschmolzenem Na-Acetat und Chlorammonium. Es ist nicht notwendig, daß das Gemisch besonders innig sei, denn am Anfange der Rk. schm. das Acetat, und es entwickelt sich Ammoniak, weil die geschmolzenen Acetate immer basisch sind. Dann geht W. und Acetamid über. Die Operation ist vollendet, sobald Salmiak übergeht. Ausbeute 80% der theoretischen. *Monomethylacetamid.* Man destilliert Methylaminchlorhydrat mit K-Acetat, dem man etwas Essigsäure zusetzt, um Verlusten an Methylamin, die durch die Basicität des K-Acetats sonst eintreten, vorzubeugen. Ausbeute 88% der theoretischen. *Dimethylacetamid* wird in entsprechender Weise aus Dimethylaminchlorhydrat dargestellt. Man erhält 91% Ausbeute.

Formamid. Man destilliert Na-Formiat mit Salmiak bei gewöhnlichem Drucke, wobei fast nur Formamid und W. übergehen, die sich durch fraktionierte Dest. im Vakuum trennen lassen. Die Ausbeute beträgt 78% der theoretischen. *Dimethylformamid.* Man destilliert Dimethylaminchlorhydrat mit dem Formiat. Die noch nicht bekannte Verb. ist eine Fl. von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, die ohne Zers. bei 155° sd., D_{20}. 0,968. *Succinimid.* Man destilliert in einer eisernen Flasche K-Succinat (1 Mol.) und Chlorammonium (2 Mol.), wobei man ein inniges Gemenge herstellen muß, da die Substanz nicht schm. Das Produkt reinigt man durch Umkrystallisieren aus W. mit etwas Tierkohle. Ausbeute 87% der theoretischen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 690—92. 5/9.) SACHSSE.

E. Schulze, *Über die Kohlehydrate der Kaffeebohnen.* Nach W. MAXWELL und Vf. enthält der in W. unl. Teil der Kaffeebohnen neben einem in Mannose überführbaren Kohlehydrat, das früher schon REISS nachgewiesen hatte, auch ein in Galaktose überführbares Kohlehydrat. Neben Mannose und Galaktose erhielt Vf. damals aus dem unl. Teil der Kohlehydrate nur Glykose; Pentosane waren nur in sehr geringer Menge nachzuweisen. EWELL (**92**. II. 1019) erhielt dagegen aus dem in W. unl Teil der Kaffeebohnen viel Furfurol, wies also viel Pentosane nach, ferner bestätigte er die Ggw. eines Galaktans, fand aber nur eine geringe Menge eines Mannans. In dem l. Teil der Kaffeebohnen fand EWELL, wie schon STENHOUSE, GRAHAM und CAMPBELL vor ihm, Rohrzucker und einen dextrinartigen Körper. — Vf. nahm im Verein mit S. FRANKFURT die Unterss. wieder auf. Mittels Ä. entfettetes feines Pulver aus Javakaffee wurde h. mit 90%ig. A. extrahiert. Aus dem A.-Extrakt ließ sich mittels $Sr(OH)_2$ leicht *Rohrzucker* abscheiden. Der beim Sd. mit 90%ig. A. ungel. gebliebene Teil der Bohnen wurde nochmals zerrieben und sodann mit k. verd. NH_3-Fl. behandelt. Der ausgeswaschene Rückstand ergab nach dem Verf. von DE CHALMOT und TOLLENS 6,72% *Pentosan.* Beim Sd. mit 1¼%ig. H_2SO_4 lieferte der gleiche Rückstand eine glykosehaltige Fl., die nach dem Entsäuern mit $Ba(OH)_2$ zum Sirup verdunstet wurde. Beim Erhitzen desselben mit HNO_3 (D. 1,15) entstand eine reichliche Menge von Schleimsäure, woraus auf die Ggw. von *Galaktose* zu schließen war. Die beim Sd. mit 1¼%ig. H_2SO_4 ungel. gebliebene M. wurde zunächst der Einw. des von HOFFMEISTER bei der Cellulosebestimmung benutzten Gemisches von verd. HCl und $KClO_3$ ausgesetzt und dann mit h. NH_3-Fl., sowie mit W. und A. behandelt. Der verbleibende Rückstand lieferte bei der Hydrolyse mittels 75%ig. H_2SO_4 nach FLECHSIG einen an *Mannose* reichen Glykosesirup. — Vf. wies also neben Rohrzucker u. einem anderen nicht näher untersuchten

l. Kohlehydrat ein Pentosan, ein Galaktan und ein Mannan in den Kaffeebohnen nach. EWELL hat scheinbar den in verd. H_2SO_4 unl. Teil der Kaffeebohnen nicht untersucht und deshalb das Mannan übersehen. — Das *Mannan der Kaffeebohnen* wird von h. verd. Säuren nur langsam angegriffen u. widersteht sowohl F. SCHULZE's, wie auch HOFFMEISTER's Cellulose-Reagens, l. sich dagegen in Kupferoxydammoniak und in einem Gemisch aus konz. HCl und $ZnCl_2$. Vf. nennt es deshalb *Mannoso-Cellulose*. E. GILSON isoliert diese Verb., indem er ein aus Kaffee dargestelltes Cellulosepräparat in Kupferoxydammoniak l. und CO_2 in die Lsg. leitet, wodurch Cellulose ausgefällt wird. Das Mannose liefernde Kohlehydrat bleibt in Lsg. und wird durch Verdunsten der Lsg. und Behandeln mit verd. HCl rein erhalten. Es wird durch Chlorzinkjod nicht blau gefärbt. GILSON nennt es *Paramannan*. Vf. weist noch darauf hin, daſs er unter Mannoso-Cellulose keine einheitliche Verbindung, sondern nur den bei der Hydrolyse Mannose liefernden Teil der Cellulosepräparate verstanden habe. (Chem.-Ztg. **17**. 1263—64.) HEFELMANN.

H. N. Warren, *Neue Methode zur Darstellung von Natrium- und Kaliumferrocyanid.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf CS_2 unter 100° entsteht Ammoniumsulfocarbamat, welches durch längeres Kochen in Ammoniumsulfocyanat verwandelt wird. Dieses führt man durch Behandlung mit Kali- oder Natronlauge in die entsprechenden Rhodanide über und läſst auf dieselben bei Rotglut eine Zinkeisenlegierung einwirken, welche durch Behandlung von Eisenchlorür mit Zink entsteht und 15 bis 20% Eisen enthält. Das Zink nimmt aus den Rhodaniden den S auf, und das Eisen bildet Ferrocyanid, welches durch Auslaugen und Krystallisation gewonnen wird. (Chem. News **68**. 100. 1/9. Liverpool.) BODLÄNDER.

P. Genvresse, *Sulfone des Benzylalkohols und der Benzoësäure.* Vf. ging von dem Tolylsulfon aus, das nach OTTO durch Einw. von SO_3 auf Toluol dargestellt wurde. Die Ausbeute war schwach, und Vf. versuchte daher ein anderes Verfahren, indem er Sulfurylchlorid auf Toluol bei Ggw. von Chloraluminium einwirken lieſs. Hierbei entstanden indes nur o- und p-Chlortoluol. — *Dibromhydrin des Sulfons des Benzylalkohols*, $SO_2(C_6H_4.CH_2Br)_2$. Man läſst auf Tolylsulfon bei 160—180° Brom einwirken:

$$SO_2(C_6H_4.CH_3)_2 + 4Br = SO_2(C_6H_4.CH_2Br) + 2HBr.$$

Die Verb. bildet kleine, weiſse Krystalle. Behandelt man ihre alkal. Lsg. mit Permanganat, so entsteht das weiter unten zu erwähnende Sulfon der Benzoësäure, zum Beweise, daſs sich die beiden Br-Atome des Dibromhydrins in der Seitenkette befinden. Behandelt man das Dibromhydrin mit K-Carbonat, so erhält man das *Sulfon des Benzylalkohols*, $SO_2(C_6H_4.CH_2OH)_2$. Dasselbe ist in sd. W. l. und bildet Nadeln, die bei 156° schm. Das oben erwähnte *Sulfon der Benzoësäure*, $SO_2(C_6H_4.CO_2H)_2$, ist ein weiſser, krystallisierter Körper, der in W. unl., in A. wl. ist. Von den Salzen beschreibt Vf. das Ag-Salz $SO_2(C_6H_4CO_2Ag)_2$ als weiſsen, sich am Licht kaum schwärzenden Nd. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 707—10. 5/9.) SACHSSE.

Alexandre Bietrix, *Derivate des Gallussäure- und Dibromgallussäuremethyläthers. Wismutmethylgallat*, $C_6H_2.CO_2CH_3.OBi(OH)_2.(OH)_2$. Zur Darst. dieser Verb. benutzte Vf. die zur Darst. des Dermatols dienende Methode, von dem die Verb. den Methyläther darstellt. Man mischt 15 g Wismutnitrat, gelöst in 250 g W. und 30 g Essigsäure, mit 7 g Methylgallat, gelöst in 200 g W. Es entsteht sofort ein citronengelber Nd., der mit sd. W. ausgewaschen wird. *Bleimethylgallat.* Man erhält durch Fällung von Methylgallat mit Bleiacetat einen weiſsen Nd., der immer fast dieselbe Zus. hat, auch wenn das Verhältnis zwischen den beiden reagierenden Substanzen sich ändert. Eine bestimmte Formel läſst sich indes nicht angeben. Vf. glaubt, daſs eine molekulare Verb. zwischen zwei Bleimethylgallaten vorliegt. *Bleimethyldibrom-*

gallat, $C_6Br_2.CO_2CH_3.OH.O_2Pb$, entsteht durch Fällung von Methyldibromgallat mit Pb-Acetat anfangs als blaugrünlicher Nd., der dann grün wird. *Methyltriacetyldibromgallat*, $C_6Br_2(OC_2H_3O)_3.CO_2CH_3$. Man erhitzt Methyldibromgallat mit Acetylchlorid. Die Verb. läßt sich aus sd. A. umkrystallisieren, schm. bei 150° und ist unl. in W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 692—96. 5/9.) SACHSSE.

A. Béhal und **V. Auger**, *Symmetrische Diketone der aromatischen Reihe.* In einer früheren Mitteilung haben die Vff. gezeigt, daß das Malonylchlorid auf aromatische KW-stoffe reagieren kann, wobei aromatische Diketone entstehen. Die Rk. wurde indes bis jetzt nur auf Bzl. angewandt, und die Vff. haben dieselbe jetzt auch auf andere aromatische KW-stoffe angewandt. Jene Diketone haben ein gewisses Interesse, weil sie die Muttersubstanzen einer gewissen Anzahl von Derivaten, Azoxolen, Pyrazolen, Hydropyridinbasen, sein können, und weil sie leicht durch die Spaltung mittels Alkalien die Säuren und die entsprechenden Monoketone erhalten lassen.

Chloraluminium reagiert energisch auf das Gemisch von Malonylchlorid und KW-stoff. Das Malonylchlorid verbindet sich mit dem Chloraluminium, und diese Verb. reagiert sofort weiter auf den KW-stoff. Die bei dieser Rk. sich bildenden Produkte sind verhältnismäßig einfach. Man findet: 1. ein Diketon von dem Typus $R.CO.CH_2.CO.R$. 2. ein Monoketon $R.CO.CH_3$. 3. KW-stoffe, die durch sekundäre Rkk. entstehen. Die Bildung des Diketons erklärt sich nach der Gleichung:

$$2(R + H) + COCl.CH_2.COCl = R.CO.CH_2.CO.R + 2HCl.$$

Die Bildung des Monoketons deutet auf unvollständige Rk. und erklärt sich folgendermaßen. Zunächst entsteht ein Chlorid einer β-Ketonsäure:

$$(R + H) + COCl.CH_2.COCl = R.CO.CH_2.COCl + HCl.$$

Dieses Chlorid zerfällt mit W. in die entsprechende Säure und in HCl. Die meisten β-Ketonsäuren sind aber nicht beständig, verlieren CO_2 und geben nach dem folgenden Schema Monoketone:

$$R.CO.CH_2.COOH = CO_2 + R.CO.CH_3.$$

Vff. konnten die β-Ketonsäuren, die hier als Zwischenprodukte angenommen werden, isolieren und so die Richtigkeit der Erklärung beweisen.

Alle in Rede stehenden Diketone verhalten sich wie wahre Säuren und geben mit Ferrisalzen violette Färbungen. Sie sind sämtlich krystallisiert, unl. in W., meist l. in den organischen Fll. und in wss. Lsg. von Alkalien. Durch kaustische Alkalien spalten sie sich in eine einbasische Säure und in ein Monoketon nach folgender allgemeiner Gleichung:

$$R.CO.CH_2.CO.R + KOH = R.COOK + CH_3.CO.R.$$

Bei der Darst. der Diketone, die Vff. genauer beschreiben, braucht man das Diketon entweder nur umzukrystallisieren oder dasselbe erst in die Cupriverb. überzuführen, die dann mit HCl zers. wird.

Ditoluylmethan, $CH_3(4).C_6H_4.CO(1).CH_2.CO(1).C_6H_4.CH_3(4)$, *[Bis-(methophenyl-1,4)-propandion-1,3]*. Durch Einw. von Malonylchlorid auf Toluol dargestellt, F. 126°, aus A. in langen Nadeln krystallisierend. Mit Ferrichlorid entsteht in der alkoh. Lsg. eine violette Färbung, auf Zusatz von W. scheidet sich daraus ein Ferrisalz als rotes krystallinisches Pulver ab. Konz. Natronlauge spaltet das Diketon in ein Monoketon, *Äthanoyl-p-toluol*, $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$, K. 221° (schon von CLAUS dargestellt) und in *p-Methylbenzoësäure*, F. 177°. — *Diäthobenzoylmethan*, $C_2H_5(4).C_6H_4.CO(1)CH_2.CO(1).C_6H_4.C_2H_5(4)$, *(Bis-äthophenyl-1,4-propandion-1,3)*, aus Äthylbenzol u. Malonylchlorid, F. 42°, spaltet sich durch Natronlauge in ein Monoketon *Äthanoyläthobenzol*, $C_2H_5(1).C_6H_4.CO(4).CH_3$, K. 235°, und in *p-Äthylbenzoësäure*, F. 113°. Das

Monoketon hat einen anisartigen Geruch, D_0. 0,9719. Unter dem Produkte der Rk., durch welche das Diketon entsteht, liefs sich auch m-Diäthylphen $(C_2H_5)_2C_6H_4$ nachweisen.

Di-o-xyloylmethan, $^{(1)CH_3}_{(2)CH_3}>C_6H_3.CO(4).CH_2.CO(4).C_6H_3<^{CH_3(1)}_{CH_3(2)}$ *(Bis-dimetho-1,2-phenyl-4-propandion-1,3)*, F. 138°, spaltet sich mit konz. Alkalien schwierig in das bei 243—244° sd. Monoketon *Äthanoyldimethophen*, $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_3$, D_0. 1,0185 (schon von Claus dargestellt) und in Dimethylbenzoësäure, $(CH_3)_2(1,2)C_6H_3.CO_2H$, F. 125°. — *Di-m-xyloylmethan*, $(CH_3)_2(1,3).C_6H_3.CO(4)CH_2.CO(4)C_6H_3.(CH_3)_2(1,3)$ *(Bis-dimetho-1,3-phenyl-4-propandion-1,3)*, F. 82°, spaltet sich mit konz. Natronlauge in ein bei 241° sd. Monoketon und in Dimethylbenzoësäure, $(CH_3)_2(1,3).C_6H_3.CO_2H$, F. 164°. Unter den Produkten der Rk. liefs sich auch eine bei 222—223° schm. Substanz nachweisen, auf die Vff. zurückkommen werden. — *Di-p-xyloylmethan*, $(CH_3)_2(1,4).C_6H_3.CO(3).CH_2.CO(3)C_6H_3(CH_3)_2(1,3)$ *(Bis-dimetho-1,4-phenyl-3-propandion)*, F. 101—102°, K. im Vakuum 250°, spaltet sich nur durch sehr konz. Natronlauge in *Äthanoyl-p-xyol*, $(CH_3)_2(1,4).C_6H_3.CO(2).CH_3$, K. 225°, u. in Dimethylbenzoësäure, $(CH_3)_2(1,4).C_6H_3.CO_2H$. F. 132°. — *Di-p-mesitoylmethan*, $(CH_3)_3(1,3,5)C_6H_2.CO.CH_2.CO.C_6H_2.(CH_3)_3(1,3,5)$ *(Bis-trimetho-1,3,5-phenyl-2-propandion-2,3)*, F. 96—97°, spaltet sich mit konz. Natronlauge erst bei 300° in ein Monoketon *Äthanoylmesitylen*, K. 237°, und in *Isodurylsäure*, $(CH_3)_2.C_6H_2.CO_2H$. Das Monoketon wurde schon von Claus beschrieben, der als K. 235° angegeben hat.

Vff. haben diese Unters. auch auf Cymol und Naphtalin ausgedehnt, aber weder in dem einen, noch dem anderen Falle ganz befriedigende Resultate erhalten. Das Diketon aus Cymol ist flüssig und giebt mit Natronlauge ein angenehm riechendes Monoketon, K. 240°, und eine nicht krystallisierende Säure. Naphtalin giebt ein Gemisch von α- und β-Äthanoylnaphten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 696—704. 5/9.) Sachsse.

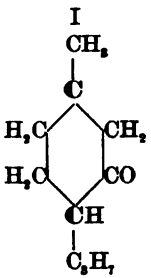
L. Simon, *Kondensation des Anilins mit Pyruvinsäurederivaten.* Die Versuche wurden in der Absicht angestellt, Material zur Entscheidung zwischen den Ideen von Hantzsch und Werner einerseits und V. Meyer andererseits über die Stereochemie der Oxime und Hydrazone beizubringen. Resultate werden nicht mitgeteilt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 642. [28/7.] 5/9.) Sachsse.

C. Friedel, *Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylacetanilid.* Man erhält dabei einen in mkr. Prismen krystallisierten Farbstoff $C_{20}H_{20}N_2Cl_2$, der aus zwei Mol. Methylacetanilid unter Mitwirkung von einem Mol. Acetylchlorid entstanden ist, wobei sich das Acetylchlorid auf Kosten eines dritten Mol. Methylacetanilid gebildet hat. Nach der Rk. findet man Methylanilin, das aus dieser Spaltung hervorgegangen ist. Der Farbstoff giebt mit Säuren saure, farblose oder wenig gefärbte Salze und verliert seine rote Farbe durch die schwächsten Säuren, selbst durch CO_2 und Acetylaceton. Dagegen färbt er nach Entfärbung durch eine Säure auf Zusatz von Anilin wieder rot, was Phenolphtaleïn nicht thut. Mit Na-Sulfit erhitzt, erhält man ein unl. krystallinisches Sulfit $C_{20}H_{20}N_2SO_3$ mit schönem Bronzeglanz. Kocht man den Farbstoff längere Zeit mit verd. Salz- oder Schwefelsäure, so erhält man einen schön zinnoberroten Nd. Die Substanz krystallisiert aus A. in hübschen, orthorhombischen, orangefarbenen Prismen und färbt Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle rosa und fuchsinrot. Die Farben, obwohl sehr hübsch, sind aber nicht lichtbeständig. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 641—42. [28/7.*] 5/9.) Sachsse.

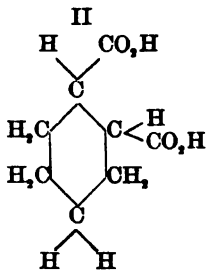
O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene u. der ätherischen Öle.* (25. Abhandlung.) I. *Über isomere Menthylamine* (mitbearbeit von **M. Kuthe**). Wie schon kurz mitgeteilt (**92**. I. 291; **93**. I. 85), erhält man zwei verschiedene Menthylamine, wenn man einerseits Linksmenthonoxim reduziert (Prod.: Links- oder L-Menthylamin), anderer-

seits Linksmenthon mit Ammoniumformiat in Umsetzung bringt (Prod.: Rechts- oder R-Menthylamin u. etwas L-Menthylamin). Die Intensität der Drehung beider Verbb. und der korrespondierenden Derivate ist völlig verschieden, und lassen sich inaktive racemische Gemische nicht herstellen. Ebenso wenig gelingt die direkte Überführung der Basen oder ihrer Derivate in einander.

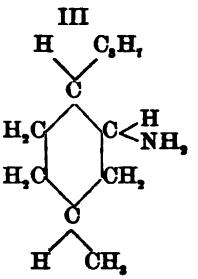
Das Menthon (Ketohexahydro-p-cymol) (I) besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (— durch den Druck hervorgehoben —), zu welchen durch Umwandlung der Ketongruppe CO in die Amingruppe $CHNH_2$ noch ein drittes kommt.



I



II



III

Nimmt man an, daſs die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome im L-Menthon für die linksdrehenden Eigenschaften der Verb. in demselben Sinne wirksam sind, so kann man Menthon u. Menthonoxim schreiben: (—,—)$C_{10}H_{18}O$ u. (—,—)$C_{10}H_{18}NOH$. Wird nun die Ketongruppe so umgewandelt, daſs ein drittes asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, ohne daſs die optische Funktion der schon vorhandenen Gruppen geändert wird, so ist die gleichzeitige Bildung mehrerer aktiver Verbb. möglich. Letztere müssen hinsichtlich der Intensität (bezw. auch der Richtung) ihrer Drehung von einander abweichen und können sich nicht wie Bild u. Spiegelbild zu einander verhalten.

Bei der Reduktion von Linksmenthonoxim, welche bei niederer Temperatur geschieht, stellt sich die gebildete NH_2-Gruppe infolge ihres ausgeprägten chemischen Charakters nach einer bestimmten Seite im Molekül, und es entsteht als einheitliche Base das L-Menthylamin (—, —, —)$C_{10}H_{19}NH_2$. Die Umwandlung des Menthons durch Ammoniumformiat geschieht bei hoher Temperatur (190—200°), indem die CO-Gruppe zunächst in die chemisch indifferente Gruppe CHNHCOH umgewandelt wird:

$$C_{10}H_{18}O + 2HCO_2NH_4 = CO_2NH_4.H + H_2O + C_{10}H_{19}NHCOH.$$

Letztere Gruppe kann nur geringe Neigung haben, eine bestimmte Lage zu den schon vorhandenen Gruppen einzunehmen, weshalb ein Verbindungsgemisch von (—, —, —) und (—, —, +)$C_{10}H_{19}NHCOH$ resultiert. Nach Trennung der in Ä. wl. R-Formylverb. (Hauptprod.) von der leichter l. L-Verb. erhält man durch Kochen (2 Stunden) letzterer Verbb. mit konz. Salzsäure einerseits L-Menthylamin (—, —, —), andererseits R-Menthylamin (—, —, +). Diese Verbb. müssen eine verschiedene Intensität der Lichtablenkung besitzen und können daher zu einer optisch inaktiven racemischen Modifikation nicht verkuppelt werden.

Die durch Einführung von Radikalen in die NH_2-Gruppe erhaltenen Derivate des L-Menthylamins sind fast ausnahmslos löslicher als die entsprechenden Derivate des R-Menthylamins und zeigen einen niedereren F. als diese.

Diesen Verschiedenheiten liegen augenscheinlich dieselben Ursachen zu Grunde, wie z. B. bei den geometrisch isomeren hydrierten Phtalsäuren (Baeyer **22**. II. 166), und kann man sich bei Vergleich der Formelbilder der Hexahydrophtalsäure (II) u. des Menthylamins (III) auch hier die Bildung von cis- u. trans-Formen denken.

Besonders weichen die cis- u. trans-Formen der Basen im Verhalten der Chlorhydrate (s. u.) ab, was wohl als typisch für bestimmte Formen isomerer Körper zu betrachten ist. Wie das Chlorhydrat des R-Menthylamins ist auch das aktive Fenchylaminchlorhydrat in Ä. ll., und steht daher dieses vermutlich jenem in der Konfiguration näher als dem L-Menthylamin.

Verbb.: 1. *L-Menthylamin* (K. 205°; $[\alpha]_D$ = —38,07; Fl. von unangenehm stark basischem Geruch), erhalten durch Eintragen von metallischem Natrium (15 g) in die siedende Lsg. von L-Menthonoxim, $C_{10}H_{18}NOH$ (F. 59°) (10 g), in absolutem A. (75 ccm, später 60 ccm nachgegossen) und Dest. des Prod. im Dampfstrom. — 2. *R-Menthylamin* (K. und sonstige Eigenschaften wie die L-Verb., von welcher sich aber die Derivate unterscheiden; $[\alpha]_D$ = + 14,71, Darst. (s. o.). Die verschiedenen Eigenschaften der Derivate des L- und R-Menthylamins ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

	L-Menthylamin.	R-Menthylamin.
1. *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{19}NH_2.HCl$.	F. über 280°; unl. in Ä. $[\alpha]_D$ = —35,66° für wss. Lsg.; weiße Nädelchen.	F. 189°; l. in Ä. $[\alpha]_D$ = + 17,24° für wss. Lsg.; durchsichtige Prismen aus Ä.
2. *Bromhydrat*, $C_{10}H_{19}NH_2.HBr$.	Z. oberhalb 200°; $[\alpha]_D$ = — 29,32° für wss. Lsg.; Nadeln.	F. 224° unter Zers. $[\alpha]_D$ = +13,83° f. wss. Lsg. $[\alpha]_D$ = +5,26° f. äth. Lsg.; Nädelchen.
3. *Jodhydrat*, $C_{10}H_{19}NH_2.HJ$.	Z. oberhalb 200°; $[\alpha]_D$ = — 24,72° f. wss. Lsg.	F. 270° unter Zers. $[\alpha]_D$ = +0,655° f. wss. Lsg.
4. *Formylmenthylamin*, $C_{10}H_{19}NH.COH$.	F. 101—102°; ll. in Ä., Lg.; $[\alpha]_D$ = —76,44° für Essigätherlsg.; $[\alpha]_D$ = — 83,78° für Chlf.-Lsg.	F. 117—118°; wl. in Ä., Lg.; $[\alpha]_D$ = +50,89° für Essigäther, Lsg. $[\alpha]_D$ = +54,11° f. Chlf.-Lsg.
5. *Acetylmenthylamin*, $C_{10}H_{19}NHCOC_2H_5$.	F. 145°; $[\alpha]_D$ = + 76,27° in Essigätherlsg.; $[\alpha]_D$ = — 81,73° in Chlf.-Lsg.; Krystalle aus Essigäther.	F. 168°; $[\alpha]_D$ = + 44,71° in essigäth. Lsg.; $[\alpha]_D$ = + 50,57° in Chlf.-Lsg. Prismen aus Essigäther.
6. *Propionylmenthylamin*, $C_{10}H_{19}NHCOC_2H_5$.	F. 89°; ll. in Essigäther; $[\alpha]_D$ = —67,26° für Essigätherlsg.; $[\alpha]_D$ = — 76,53° für Chlf.-Lsg.	F. 151°; wl. in Essigäther; $[\alpha]_D$ = + 40,45° für essigäth. Lsg.; $[\alpha]_D$ = + 45,14° für Chlf.-Lsg.
7. *Butyrylmenthylamin*, $C_{10}H_{19}NHCOC_3H_7$.	F. 80°; ll. in Lg.; $[\alpha]_D$ = — 63,58° für Essigätherlsg.; $[\alpha]_D$ = —72,10° f. Chlf.-Lsg. Prismen aus Aceton.	F. 106°; unl. in Lg. $[\alpha]_D$ = + 35,64° f. essigäth. Lsg.; $[\alpha]_D$ = +40,59° für Chlf.-Lsg.
8. *Benzylidenmenthylamin*, $C_{10}H_{19}N{=}CHC_6H_5$.	F. 69—70°, Nadeln aus Methylalkohol.	F. 42—43°, Nadeln aus Methylalkohol.
9. *o-Oxybenzylidenmenthylamin*, $C_{10}H_{19}N{=}CHC_6H_4OH$.	F. 56—57°; gelbe Nadeln; zunächst Öl.	F. 96—97°; gelbe Nadeln aus Methylalkohol.
10. *Allylmenthylsulfoharnstoff*, $C_3H_5NH{-}CS{-}NHC_{10}H_{19}$.	Flüssig.	F. 110°, Prismen aus Ä.-Lsg.
11. *Phenylmenthylsulfoharnstoff*, $C_6H_5NH{-}CS{-}NHC_{10}H_{19}$.	F. 135°; ll. in Methylalkohol; glzde. Krystalle.	F. 178—179°; wenig l. in Methylalkohol; diamantglänzende Krystalle.

II. *Über das optische Drehungsvermögen einiger Verbindungen der Fenchylamin- und der Menthylaminreihe*, mitbearbeitet von **Arthur Binz**. Wie aus obigen An-

gaben des spezifischen Drehungsvermögens $[\alpha]_D$ der Menthylaminderivate ... ist, ist das Lösungsmittel von wesentlichem Einfluſs auf die Stärke der Ablen... der gelösten Stoffe. Das molekulare Drehungsvermögen $[M]_D$ ist für alle Salze ... selben Base in wss. Lsg. nahezu gleich, was auf vollständige Dissociation der Sa... schlieſsen läſst. In äth. Lsg. ist das Drehungsvermögen vermindert, u. zwar ... für das Bromhydrat als für das Chlorhydrat. In keiner Lsg. zeigten sich beständ... der Drehungsstärke zwischen den Gliedern einer homologen Reihe regelmäſsig wied... kehrende Differenzen; dagegen weist das spez. Drehungsvermögen je zweier analo... Verbb. des L- u. R-Menthylamins eine regelmäſsige Differenz auf:

	$[\alpha]_D$.	Differenz
L-Acetylmenthylamin	−81,81°	31,24
R-Acetylmenthylamin	+50,57°	
L-Propionylmenthylamin	−76,53°	31,39
R-Propionylmenthylamin	+45,14°	

Die *Fenchonderivate* lieferten für das Drehungsvermögen folgende Zahlen:

	FF.	$[\alpha]_D$.	$[M]_D$.
Fenchonoxim, $C_{10}H_{16}NOH$	165°	+ 52,44°	+ 87,...
Fenchylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$	—	− 24,89°	− 38,...
Formylfenchylamin	114°	− 36,56°	− 66,...
Acetylfenchylamin	99°	− 46,62°	− 90,...
Propionylfenchylamin	123°	− 53,16°	− 110,...
Butyrylfenchylamin	77,5°	− 53,11°	− 118,...
Benzylidenfenchylamin	42°	+ 73,14°	+ 175,...
o-Oxybenzylidenfenchylamin	94°	+ 66,59°	+ 170,...
p-Oxybenzylidenfenchylamin	175°	+ 72,00°	+ 184,...
o-Methoxybenzylidenfenchylamin . . .	56°	+ 59,20°	+ 160,...
p-Methoxybenzylidenfenchylamin . . .	55°	+ 78,05°	+ 211,...

Hieraus ergiebt sich ein Drehungswechsel beim Übergange vom Fenchon, ... Fenchonoxim in das Fenchylamin (**91**. II. 166; **92**. II. 827). Die Drehungsrich... des Fenchylamins bleibt bei der Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch ein Säu... radikal unverändert, und wächst das Molekulardrehungsvermögen dieser Verbb. ... dem Molekulargewicht, aber ohne gesetzmäſsige Regelmäſsigkeit.

Bei Ersatz der beiden Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe durch ein zweiwer... KW-stoffradikal schlägt die Drehungsrichtung der Base um. Die Intensität ... Drehung wird auſser durch das Molekulargewicht, auch durch Ortsisomerie bee... fluſst. Das methylierte o-Oxybenzylidenfenchylamin dreht schwächer, das methyl... p-Oxybenzylidenfenchylamin dagegen stärker als die freie Oxyverb. (Liebig's A... **276**. 296—327. 18/8. [26/6.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

G. Massol, *Thermische Untersuchung der Säurefunktionen der Campher...* Die Löslichkeit der Camphersäure in W. ist schwach, und die Lsg. wird von ... kleinen Wärmeentwicklung begleitet. Bei der Neutralisation der Camphersäure d... Natron entwickeln sich 13,77 Cal. für das erste und 13,99 Cal. für das zweite ... NaOH, zusammen 27,16. Das saure Na-Camphorat giebt beim freiwilligen Verdam... seiner Lsg. krystallinische M., die aus sauren Camphoraten von wechselnder Zus. ... stehen. Das saure Salz $C_{10}H_{15}NaO_4$ entwickelt bei seiner Lsg. in W. 4,37 Cal. ... neutrale Na-Camphorat krystallisiert beim Verdampfen der wss. Lsg. mit 5 Mol. H... die bei 110° vollständig entweichen, das Grammmolekül des wasserfreien Salzes ... wickelt 15,77 Cal. bei der Lsg. Die Bildungswärmen der Salze sind:

$C_{10}H_{16}O_4$ fest + NaOH fest = $C_{10}H_{15}NaO_4$ fest + H_2O fest . . . +18,74 Cal.
$C_{10}H_{15}NaO_4$ fest + NaOH fest = $C_{10}H_{14}Na_2O_4$ fest + H_2O fest . . +13,20 Cal.
$C_{10}H_{16}O_4$ fest + 2NaOH fest = $C_{10}H_{14}Na_2O_4$ fest + $2H_2O$ fest . . +31,94 Cal.

Die totale Bildungswärme +31,94 ist für die Camphersäure schwächer als für die anderen zweibasischen Säuren mit einfachen Funktionen. Mit der Stellung der Carboxyle etwas veränderlich, ist die entwickelte Wärmemenge niemals geringer als 38,4 Cal. (Minimum, für p-Phtalsäure erhalten). Bei der Verb. des ersten Mol. NaOH mit Camphersäure wird fast dieselbe Wärme entwickelt, wie bei den einbasischen Fettsäuren (im Mittel +18 Cal.) oder wie bei der Benzoësäure (+17,4), die Wärmeentwicklung bei der Verb. des zweiten Mol. ist aber beträchtlich geringer. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 719—21. 5/9.) SACHSSE.

Pietro Palladino, *Caffearin*. Zerkleinerter roher Kaffee wird mit W. unter Zusatz von wenig Kalkmilch bis zur Erschöpfung desselben ausgekocht. Die gesammelten Filtrate werden mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit H_2S entbleit. Aus dem Filtrat wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Chlf. alles Caffeïn entfernt. Die so erhaltene Fl. wird mit H_2SO_4 auf dem Wasserbade wiederholt eingedampft und die auf Zusatz von W. sich ausscheidenden Substanzen beseitigt. Aus der so erhaltenen Lsg. fällt Kaliumwismutjodid einen Nd. der durch abwechselnde Behandlung mit H_2S und Bleiweifs gereinigt wird. Aus der schliefslich resultierenden Lsg. des Hydrojodidcoffearins wird durch Silberoxyd der Jodwasserstoff entfernt, HCl zugesetzt und die Lösung eingedampft. Das auskrystallisierende salzsaure Caffearin $C_{14}H_{16}N_2O_4HCl + H_2O$ bildet Nadeln, sll. in W., und giebt ein wl. Platindoppelsalz. Die freie Base, mit Hilfe von Silberoxyd gewonnen, bildet Nadeln, ll. in W. und A. 0,2 g Caffearin töteten einen Frosch unter Erscheinungen der Narkose, bei mus decumanus bewirkten 0,8 g höchstens ein wenig Starre. Das Caffearin könnte seiner Formel nach ein Glied der Gruppe des Cholins und Xanthins sein (vergl. HILGER Seite 695). (Apotheker-Zeitung **8**. 443—44. 9/9. Laboratorio chimico delle Gabelle. Genua.) FROMM.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Gorgeu, *Die natürlichen Manganoxyde* (vgl. S. 388). *Manganit*. Die Analysen beziehen sich auf krystallisierte Manganite von Ilefeld im Harz. Die Proben 1., 2., 3. bestanden aus verfilzten Krystallmassen, die von Barytblättchen durchwachsen waren, von denen sie sich indes leicht mechanisch trennen liefsen. 4. bestand aus einem einzigen Krystall von 60 g.

	Gangart	Al_2O_3, Fe_2O_3	BaO	PbO, CuO	CaO	K_2O, Na_2O	MnO
1.	0,25	0,35	0,15	0,10	0,10	0,30	79,40
2.	0,45	0,25	0,30	0,10	0,20	0,20	79,35
3.	0,15	0,30	—	0,10	Sp.	0,15	79,90
4.	0,05	0,25	—	0,05	0,15	0,25	80,05

	O	H_2O	Summe	Härte	D.	O im MnO_2
1.	9,25	10,40	100,30	—	—	10,45
2.	9,40	10,10	100,35	3,5	4,34	10,60
3.	9,15	10,45	100,20	—	—	10,30
4.	10,15	9,40	100,35	3,5	4,39	11,25

O bedeutet den Sauerstoff über den als MnO gebundenen. Die Zahlen für 1., 2. und 3. stimmen mit der gewöhnlichen Formel $Mn_2O_3.H_2O$, die 10,23% H_2O und 9,10% O verlangt. In der Probe 4. hat dagegen eine tiefer greifende Veränderung stattgefunden. Nimmt man mit dem Vf. den Manganit als ein saures, wasserhaltiges Salz der manganigen Säure, $MnO_2.MnO.HO$, also als ein Manganit, dieses Wort, im chemischen Sinne genommen, so entspricht diese Veränderung der Umwandlung ungefähr des 8. Teiles von MnO in MnO_2. Gleichzeitig bemerkt man in 4. einen wahrnehmbaren Verlust an W., und beide Umstände deuten darauf hin, dafs eine beginnende Umwandlung des Manganits in Pyrolusit stattgefunden hat.

Für die Auffassung des Manganits als $MnO_2.MnO.H_2O$ sprechen auch Beobachtungen bei der Einw. von Salpetersäure auf das Mineral. Behandelt man dasselbe im feingepulverten Zustande mit sd. konz. Salpetersäure, solange wahrnehmbare Mengen von MnO in Lsg. gehen, so bleibt die Hälfte des im Manganit enthaltenen Mangans als wasserhaltige, manganige Säure MnO_2 zurück.

Hausmannit. Die wichtigste Thatsache, die aus den unten folgenden Analysen dieses Minerals hervorgeht, ist die konstante Anwesenheit von Zinkoxyd. Die untersuchten Proben stammten sämtlich aus Ilmenau in Thüringen, Proben anderer Herkunft konnte sich Vf. bis dahin nicht verschaffen:

	Gangart	P_2O_5	SO_3	CO_2	Fe_2O_3, Al_2O_3	CaO	MgO
1.	0,30	Sp.	Sp.	Sp.	0,30	0,10	—
2.	1,45	0,05	0,10	0,15	0,70	0,55	0,45
3.	0,13	—	—	—	—	0,20	

	K_2O, Na_2O	ZnO	MnO	O	H_2O	Summe
1.	0,40	8,60	83,40	7,05	0,05	100,20
2.	0,20	1,00	88,10	6,65	Sp.	99,40
3.	Sp.	7,20	85,40	7,03	0,16	100,12

Das Zinkoxyd gehört mit zum Hausmannit und ersetzt einen Teil des Manganoxyduls in seiner Verb. mit dem Mangansesquioxyd, wenn man die Formel Mn_2O_3RO annimmt, oder mit der manganigen Säure, wenn man $MnO_2.2RO$ vorzieht. Die letzte Formel ist auch nach dem Verhalten des Hausmannits gegen Salpetersäure vorzuziehen, und Vf. betrachtet daher den Hausmannit als ein gesättigtes Manganit, $MnO_2.2RO$.

Braunit. Die beiden untersuchten Proben stammten 1. von Saint-Marcel (Piemont) und 2. von Schwarzenburg (Preufsen) und waren schön krystallisiert Der Braunit von Saint-Marcel enthält etwas Kobalt, aber kein Zink.

	Gangart	SiO_2	MnO	O	Fe_2O_3	CaO	PbO, CuO
1.	2,80	9,40	74,68	7,50	3,80	0,50	0,15
2.	0,60	8,15	80,40	8,35	0,30	1,20	0,85

	CoO	MgO	$K_2O.Na_2O$	BaO	P_2O_5	H_2O	Summe
1.	0,30	1,00		Sp.	0,05	0,20	100,30
2.	—	Sp.	0,20	0,20	—	0,20	99,65

Die Analysen zeigen, daſs die in beiden Brauniten enthaltenen O-Verbb. des Mangans nur 7,50, bezw. 8,35% Sauerstoff mehr, als dem MnO entspricht, enthalten, während das Sesquioxyd oder das saure Manganit, $MnO_2.MnO$, 10,13% verlangt. In den Brauniten findet sich also das Mangan nicht als Sesquioxyd vor. Aus den obigen Analysen, sowie aus den Analysen der Braunite von Damour u. Rammelsberg folgt vielmehr, daſs der Braunit als ein saures Salz von der allgemeinen Formel $(MnSi)O_2.RO$ angesehen werden muſs, in welchem der saure Bestandteil durch eine in ihren Verhältnissen wenig schwankende Verb. von SiO_2 und MnO_2 gebildet ist, und in welchem der basische Bestandteil eine Reihe von Oxyden umfaſst, unter denen MnO beträchtlich vorwaltet. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 650—61. 5/9.)
Sachsse.

G. A. Goyder, *Stibiotantalit. Ein neues Mineral.* Im Waschzinn von Greenbushes, Westaustralien, fand sich ein von den Bergleuten als „Harzzinn" bezeichnetes Gerölle von hell rötlichgelber bis grünlichgelber u. rein gelber Farbe, weiſsem Strich, Diamantglanz, muscheligem bis körnigem Bruch, Härte 5—5,5, D. 6,47—7,37, welches nach der Beschaffenheit einiger Spaltstücke rhombisch zu sein scheint. Das Mineral ist undurchsichtig bis durchscheinend. Es gelang nicht, Niob von Tantal zu trennen, u. deshalb wurden die Mengen der beiden Oxyde aus der Summe unter der Annahme berechnet, daſs ein Molekül Sb_2O_5, resp. Bi_2O_5 mit einem Molekül Nb_2O_5, resp. Ta_2O_5 verbunden sei. Zwei Proben des Minerals wurden analysiert:

	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5	NiO	Fe_2O_3	CuO	Mn	SiO_2	H_2O	D.
1.	51,13	7,56	40,23	0,82	0,08	Spur	—	Spur	—	0,08	7,37
2.	51,95	4,49	38,04	0,79	Spur	0,39	0,30	Spur	3,14	0,61	6,60.

(London Chem. Soc. [15/6.*]; Chem. News **68**. 109. 1/9.; J. Chem. Soc. London **63**. 1076—79. Sept. Adelaide.) Bodländer.

G. Grattarola, *Realgar, Auripigment und begleitende Mineralien von Casa Testi (Mte. Amiata).* Das Vorkommen steht in engem räumlichen Zusammenhange mit den Quecksilberlagerstätten des Mte. Amiata, welche durch verschiedene geologische Horizonte hindurchgehen u. im Jura, Kreide oder Tertiär aufsetzen, es ist gewissermaſsen eine lokale Modifikation dieser Zinnoberablagerungen und seiner Entstehung nach ebenfalls auf Thermalthätigkeit zurückzuführen. — *Realgar* erscheint in dunklem, zersetztem, thonigem Kalk mit Gips und noch frischeren Kalkbrocken, in letzteren meist auch Auripigment zum Teil in kugeligen Massen, selten im Gips. Dieser in plattigen Massen, sowie Calcitinkrustate recht häufig. Verbreitet sind winzige Markasitkryställchen, ein seltenes, bisher auf dieser Lagerstätte noch nicht beobachtetes Mineral ist Fluorit, welcher kleine Spältchen ausfüllt, sonst noch zu erwähnen, zum Teil als selten, Magnetkies, Magneteisen, Limonit, Schwefel, Bitumen, Kupferkies u. Buntkupfererz. — Das Vorkommen der Arsenerze wird verglichen mit jenen im Muschelkalk von Wiesloch, von Tajowa bei Neusohl (Ungarn), von Branabitten und Arzl bei Imst (Tyrol). In krystallographischer Hinsicht fand Vf. an Realgar, der zuweilen bis 17 mm lange Krystalle bildet, vorherrschend die Formen P2, ∞P, vollkommene Spaltbarkeit nach ∞P∞, die Krystalle des Auripigments nicht meſsbar, den Markasit mit P$\breve{\infty}$, meist verzwillingt, bei Calcit herrschend R3. (Giorn. mineral. I. 1890. 278—98; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 11—13. Ref. Bauer.) Sauer.

E. Artini, *Beiträge zur Kenntnis der Krystallformen des Stephanits von Sarrabus.* Das Mineral stammt speziell von Baccu Arodas und Giovanni Bonu, wo es 5—6 mm lange, meist polysynthetisch verzwillingte Krystalle oder kleinere, 3 mm groſse, gut meſsbare Individuen bildet, auf einer von Calcit und Bleiglanz zusammengesetzten derben Masse sitzt und nicht selten von Calcitkryställchen, dünnen Drähten von ge-

diegen Silber u. Dendriten von Silberglanz begleitet ist. An den Krystallen wurden 51 Flächen bestimmt, davon sind neu:

$$\infty P\breve{3}, \frac{5}{11}P\breve{\infty}, \frac{18}{5}P\frac{\breve{18}}{5} \text{ und } \frac{13}{5}P\frac{\breve{13}}{5}, \frac{11}{9}P\frac{\breve{11}}{7}, \frac{7}{2}P\breve{7}, 4P\breve{4}, 10P\breve{5}, 6P\breve{6}.$$

Zwillinge sind nicht selten, meist Penetrations- oder Kontaktzwillinge nach $\infty P\breve{3}$ (130), in welchen einzelne dünne Lamellen nach ∞P auftreten. (Giorn. mineral. crist. petr. 2. 1891. 241—59; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 13—14. Ref. Bauer.) Sauer.

C. O. Trechmann, *Markasitzwillinge in gesetzmäfsiger Aufwachsung auf Pyrit.* Der Markasit in den Flächen ∞P, $P\breve{\infty}$, $^1/_4P\breve{\infty}$ entwickelt und nach erster Fläche verzwillingt, sitzt den stark gestreiften Pyritkrystallen derart auf, dafs die Zwillingsfläche senkrecht zur Würfelfläche u. parallel zu deren Streifung orientiert ist. (Min. Magaz. 9. 209—10. 1891; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 14. Ref. Rinne.) Sauer.

E. A. Wülfing, *Beiträge zur Kenntnis der Pyroxenfamilie in chemischer und optischer Hinsicht.* Um Beziehungen zwischen der chemischen Zus. u. dem optischen Verhalten dieser vielgliederigen Mineralfamilie aufzufinden, mufste der Vf. zunächst einmal von den einfacheren, d. h. thonerdefreien Gliedern ausgehen u. sodann ein Mittel zur übereinstimmenden krystallographischen Orientierung ausfindig machen. Ein solches bieten aber die Ätzfiguren auf den Prismenflächen und zugehörigen Pinakoiden dar. Untersucht wurden: Diopsid von Nordmarken (Typus I, IV u. V), von Alathal, Hedenbergit von Tunaberg und Ägirin von Langesundfjord. Hieran wurden bestimmt: α, β, γ für Li, Na, Tl, 2V und c : c. Bei der Diskussion der chemischen Verhältnisse findet der Vf., dafs die Zus. der Diopside sich entgegen anderen Verss. deuten lasse als eine Mischung von Ca-Mg, Ca-Fe und Mg-Fe-Metasilikat mit geringen Beimengungen von entsprechendem H- und Fe_2O_3-Molekül Wenn nun für diese optisch genau untersuchten Diopside die prozentische Beteiligung der genannten Hauptsilikate festgestellt wird, so ergiebt sich für 1. Diopsid von Nordmarken Typ. V; 2. Diopsid von Ala; 3. Diopsid von Nordmarken (Typ. IV) in runden Zahlen:

	1.	2.	3.
$CaOMgO.2SiO_2$	91%	37%	10%
$CaOFeO.2SiO_2$	9%	63%	90%

Eine graphische Darstellung lehrt, dafs die Auslöschungsschiefe nahezu eine gerade Linie bildet, die vom Diopsidpol aus ansteigt (gleichzeitig wurde damit das optische Verhalten des reinen Diopsidmoleküles gewonnen), α, β, γ nehmen mit steigendem Fe-Gehalte zu. Der Axenwinkel ändert sich wenig, für die mittlere Zus. ist jedoch ein Maximum vorhanden. Für reinen Diopsid, also die ideelle Zus. CaO, MgO, $2SiO_2$ berechnet schliefslich der Vf. folgende optische Werte:
α = Li 1,6649; Na 1,6685; Tl 1,6722; β = 1,6719, 1,6755, 1,6791; γ = 1,6841, 1,6980, 1,7015. 2V = 58° 53′, 58° 40′, 58° 26′; c : c = 37° 55′, 37° 50′, 37° 45′.

Die bisherige Unters. anderer Pyroxene hat ergeben, dafs grofse Schwankungen in Lage der optischen zu den krystallographischen Richtungen, sowie auch in der Gröfse der optischen Konstanten bestehen, so dafs es nicht angeht, alle Pyroxene ohne weiteres mit einander zu vergleichen. (Tübingen 1891. 65 S. Habilitationsschrift; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 23—26. Ref. Bauer.) Sauer.

B. J. Harrington, *Über canadischen Spessartin und Bergkork.* Der aus der Villeneuve Mica Mine, Ottawa (Quebec) stammende Manganthongranat enthält 36,3 SiO_2; 19,2 Al_2O_3; 10,66 FeO; 30,06 MnO; 3,07 CaO; 0,43 MgO, bei einer D. 4,117, und findet sich in grobkörnigem Granit, welcher granatführende Gneifse durchsetzt. — In der Smaragdgrube von Buckingham, Ottawa, tritt Bergkork in

grofsen Massen auf, wahrscheinlich als Umbildungsprod. aus Pyroxen; seine Zus. 53,99 SiO_2; 0,55 Al_2O_3 (im Ref. irrtümlich 55,00. Sr); 1,00 Fe_2O_3; 10,99 FeO, 2,19 MnO; 12,53 CaO; 16,25 MgO; Glühverlust 2,56. (Canad. rec. of science 1890. 225—28; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 26—27. Ref. BAYLEY.) SAUER.

J. S. Diller, *Mineralogische Notizen.* 1. *Dumortierit von Harlem.* Das Vorkommen dieses auffälligen Silikates ist hier auf die pegmatitischen turmalinführenden Partien eines granatführenden Biotitgneifses beschränkt, wo es in Quarz oder Plagioklas eingeschlossen sich findet. Beide der ausgeführten Analysen ergaben einen nicht geringen Borgehalt bis zu 4,9%; 27,99% SiO_2, 64,49% Al_2O_3, 0,2% P_2O_5, 1,72% Glühverlust. Es kann das Mineral sonach kein reines Thonerdesilikat sein, wie man bisher annahm, es mufs ein Borsilikat sein, etwa von der Formel: $3Al_2Si_2O_{13}.Al_4B_2O_9.2H_2O$. — Ferner enthalten diese Mitteilungen noch 2. Angaben über Vorkommen von *Perowskit* im Peridotit von Elliot, sowie 3. über *Gehlenitbildung* in einer Hochofenschlacke von Pennsylvanien. (Am. J. Science. SILLIMAN **37**. 216; Jahrb. f. Mineral. 1892 II. 27—28. Ref. TENNE.) SAUER.

S. L. Penfield, *Krystallisierter Bertrandit von Stoneham (Maine) und Mt. Antero, Colorado.* Für dieses Beryllsilikat findet Vf. hemimorphe Entwicklung in der Vertikalaxe, spaltbar nach $\infty P\breve{\infty}$, 0P und ∞P; stumpfe Bissectrix normal auf c, Axenebene b; D. = 2,598; Zwillinge nach 0P selten. Für das Vorkommen von Antero erkannte KUNDT schon an dem elektrischen Verhalten den Hemimorphismus. (Am. J. Science. SILLIMAN **37**. 213; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 28—29. Ref. TENNE.) SAUER.

W. F. Hillebrand, *Analysen dreier Descloisite von neuen Fundorten.* 1. Mayflower Mine, Bearerhead Cty., Montana. Das Mittel zweier gut zusammenstimmender Analysen ergab nach Abrechnung eines in HNO_3 unl., als Verunreinigung betrachteten Bestandteils die hier angeführten Werte, welche zu der Formel $2[R_3(OH)VO_4] + H_2O$ mit doppelt soviel W. als bisher die Formel angab, führen. — 2. Commercial Mine, Georgetown Grant Cty., Neu-Mexiko. Das Mineral bildet orangerote oder rotbraune Überzüge mit kugeligen Aggregaten auf Quarz. H. = 3,5. Zus. = 2. — 3. Lucky Cuss Mine, Tombstone, Arizona; krustenförmig, grau bis braun. H. = 3,5; D. = 4,88. Zus. = 3.

	PbO	CuO	FeO	ZnO	V_2O_5	As_2O_5	P_2O_5	H_2O
1.	55,93	1,15	0,70	15,94	20,80	0,32	0,27	4,37
2.	56,01	1,05	0,07	17,73	20,44	0,94	0,26	2,45
3.	57,00	11,21	Sp.	4,19	19,79	1,10	0,19	2,50

	Cl	SiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2
1.	—	0,18	0,10	0,06	—	—	—
2.	0,04	1,01	0,04	0,03	—	—	—
3.	0,07	0,81	1,01	0,04	0,10	0,17	0,82.

In allen diesen Descloisiten ist ein Teil des Blei-Zink-Vanadinates vertreten durch die isomorphe Blei-Kupfer-Verbindung, wie in den entsprechend und ähnlich zusammengesetzten Mineralien: dem Cupro-Descloisit, dem Ramirit, dem Tritochorit, welche demnach als einer fortlaufenden Reihe angehörig zu betrachten sind. (Am. J. Science. SILLIMAN **37**. 434; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 30—32. Ref. TENNE.) SAUER.

J. F. Kemp, *Baryt von Aspen, Colorado.* In der Smuggler Mine fanden sich weingelbgefärbte Krystalle in Hohlräumen, welche in zersetzten Silbererzen liegen, begrenzt sind von 0P, ∞P, sodann von P, $\infty P\breve{\infty}$, $^1/_2P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$, $P\breve{\infty}$, $\infty P\breve{\infty}$ und wie die von BECKENKAMP vom Kaiserstuhl beschriebenen Krystalle einen kräftigen Pleochroismus zeigen, farblos nach b, hellgelb nach a und weniger gelb nach c. (Am. J. Science. SILLIMAN **37**. 236; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 32—33. Ref. TENNE.) SAUER.

E. F. Ayres, *Mineralogische Notizen. Thenarditkrystalle* von Borax See, S. Bernardino Co., Calif., sind kurz prismatisch oder tafelförmig mit ∞P, 0P, dazu P, durch Streifung angedeutet $^1/_6$P$\breve{\infty}$, ?∞P$\breve{\infty}$ u. zeigen Zwillinge mit P$\breve{\infty}$ als Zwillingsfläche, während bislang nur P$\breve{\infty}$ bekannt war. (Am. J. Science. SILLIMAN **37**. 235; Jahrb. f. Mineral. 1892 II. 33. Ref. TENNE.) SAUER.

J. Thiel, *Beiträge zur Kenntnis der nutzbaren Mineralien des bayer'schen Waldes mit spezieller Berücksichtigung des Silberberges bei Bodenmais.* Analysiert wurden: 1. Magnetkies von Silberberg: 61,59 Fe, 38,15 S ($Fe_{11}S_{12}$) mit Spuren von Cu u. Zn u. Ag = 0,0042%. D. = 4,0508. 2. Braunschwarze Blende von Silberberg mit 55,89 Zn, 0,30 Cd, 11,05 Fe, 32,63 S; D. = 4,025. 3. Bleiglanz (Grube „Gottes Gabe höchstes") mit 84,56 Pb, 0,48 Fe, 1,08 Zn, 0,39 Ag, 13,67 S; D. = 7,465. 4. Arsenkies von Hühnerkofel (Rabenstein) mit 47,18 As, 17,68 S, 34,67 Fe. D. = 6,00. — Nach Angabe des Referenten enthält die Arbeit noch zahlreiche andere wichtige Analysen, welche aber leider im Referat nicht mitgeteilt werden. (Erlangen 1891. 28 S. Inaug. Diss.; Jahrb. f. Mineral. 1892 II. 70—71. Ref. LIEBISCH.) SAUER.

B. Lotti, *Vorkommen von Kupfererzen von Monte castelli (Pisa) und Montaione in Val d'Elsa (Florenz).* An beiden Orten finden sich die Kupfererze in Eufotiden, welche mehr oder weniger verwandelt, d. h. serpentinisiert sind. Im Liegenden des Serpentins tritt an zweiter Lokalität Eocän, im Hangenden Pliocän oder Diabas auf. Am Kontakt des letzteren mit Eufotid stellen sich auch bisweilen Kupfererze ein. (Boll. com. geol. d'It. **21**. 15—17. 27—23. 1890; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 73. Ref. DECKE.) SAUER.

J. H. L. Vogt, *Über die Zusammensetzung der Melilithmineralien.* Wie vorauszusehen war, verwahrt sich der Vf. gegen die von BODLÄNDER (**92**. II. 1036) veröffentlichte Analyse von einem künstlichen Melilith als zur Diskussion über die theoretische Zus. dieser Mineralgruppe nicht geeignet erscheinenden Materiales, weil dieses nachweislich von mikroskopisch fremden Einschlüssen derart wimmele, daſs es nicht einmal gelang, mit der spezifisch schwereren Fl. hinreichend reine Substanz zu gewinnen. Daſs die Analyse BODLÄNDER's daher Abweichungen von der geforderten Zus. zeige, sei nicht zu verwundern, immerhin aber ergebe sich aus derselben, daſs der Melilith etwas mehr Mg im Verhältnis zu Ca, nämlich mindestens bis zur Grenze 1 Mg : 2 Ca, aufzunehmen im stande sei, als man früher wuſste. (Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 73—75. [Briefl. Mitt.].) SAUER.

A. F. Wendt, *Der Potosi-Silberdistrikt.* Die schon im Jahre 1545 den Spaniern bekannt gewordenen Erzgänge des Cerro de Potosi, welche seit jener Zeit bis etwa 1809 30 Millionen kg Ag geliefert haben, waren bis 1886 verlassen worden, von da an aber wieder lebhaft in Abbau gekommen. — Was die geologischen Verhältnisse des Gebietes betrifft, so ist hervorzuheben, daſs die carbonischen und mesozoischen Sedimente, welche die bolivianische Hochebene zusammensetzen, durchbrochen und überlagert werden von zahlreichen u. mächtigen Gängen u. Decken von Rhyolithen, Daciten und Andesiten. Mit diesen Eruptivmassen, besonders mit den Daciten, sind alle wichtigeren Erzgänge Bolivias verknüpft. Der Cerro de Potosi (4920 m), der die an seinem Fuſse gelegene Stadt noch um 850 m überragt, besteht allerdings seiner Hauptmasse nach aus Rhyolith. An seinen Flanken finden sich pflanzenführende Schieferthone, welche nach ihren Überresten für posttertiär zu halten sind und, falls sich einmal sicher nachweisen lassen sollte, was bisher mehr nur zu vermuten war, daſs sie nämlich die Ryolithmasse unterteufen, ein recht jugendliches Alter des Ryoliths beweisen würden.

Die hier aufsetzenden Erzgänge erscheinen nach ihrem bis zu der Spitze des Berges hin fortsetzenden Ausstreichen zertrümmert, in dem durch einen tiefen Stollen

jetzt aufgeschlossenen Inneren dagegen auf einheitlichen Spalten konzentriert. Führten die Gangausstriche mehr gediegen und Chlorsilber, so stellten sich im Inneren mehr geschwefelte Erze, Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Fahlerz (der Träger des Silbers) ein; der Zinngehalt ist ebenfalls bemerkenswert. (Trans. Min. Inst. Amer. **19**. 74—106. 1891; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 76—78. Ref. STELZNER.) SAUER.

R. Herz, *Über die Zonarstruktur der Plagioklase.* Um einer von GROSSER (**93**. I. 497) ausgesprochenen Annahme über das Zustandekommen der Zonarstruktur bei Plagioklasen als einer nicht durch Änderung in der chemischen Zus., sondern lediglich durch verschiedene krystallographische Orientierung chemisch gleich beschaffener Substanz hervorgerufenen Erscheinung entgegenzutreten, hat es Vf. unternommen, die Gründe nochmals zu prüfen u. zusammenzustellen, welche für die übrigens doch fast allgemein geteilte Ansicht der Zonarstruktur als isomorpher Schichtung sprechen und dazu einige ad hoc angestellte Beobachtungen mitzuteilen. Aus den letzteren, welche an orientierten Schnitten andesitischer Plagioklase (nach der Längsfläche) vorgenommen wurden, ergab sich mit zweifelloser Gewifsheit, dafs die Erscheinungen im konvergenten Lichte immer mit jenem Plagioklas der Reihe übereinstimmen, wie sie sich gestalten müssen gemäfs der Auslöschungsschiefe an der betreffenden Stelle der Zone, dafs ferner die nach dem Albitgesetz verzwillingten Lamellen, endlich auch die charakteristischen Spaltrisse ungestört durch die Zonenstreifen hindurchgehen. Übrigens ist durch Ätzung mit Säuren wiederholt der Nachweis geliefert worden, dafs die optisch als basischer erkannten Kernpartien leicht, die sauren Randpartien aber gar nicht angegriffen wurden. Sich die isomorphe Schichtung der Plagioklase durch Strömungen zu erklären, welche den Krystall an etwas abweichend zusammengesetzte Stellen des noch beweglichen Magmas führten, wie der Vf. will, ist wohl kaum nötig, da wir nach dem von ROSENBUSCH aufgefundenen Gesetz wissen, dafs in der grofsen Gruppe der sauren und halbsauren Eruptivgesteine mit fortschreitender Auskrystallisation der Rest immer saurer wird und sich also daraus schon die in Rede stehende Zonarstruktur erklären läfst. (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 341—48.) SAUER.

H. Zinkeisen, *Über die Erzgänge von Güte Gottes zu Scharfenberg.* Der Gangzug von Scharfenberg oberhalb Meifsen (der in normalem Granitit aufsetzt. SR.) ist, nachdem derselbe schon i. J. 1255 fündig geworden sein soll, mehrfach aber wieder verlassen wurde, neuerdings wieder in Angriff genommen, anscheinend mit einem gewissen Erfolg. Als Gangarten treten auf: Quarz, Hornstein, Braun- u. Manganspat, Calcit, Cölestin, Baryt; als Erze: Bleiglanz und Blende, beide silberhaltig, u. silberreiches Fahlerz, edle Silbererze und Kupferkies sind selten, Pyrit ist zwar im Gange selten, häufig dagegen als Imprägnation des Granitits. Gewisse Unterschiede von der edeln Braunspatformation veranlassen den Vf., vorliegendes Vorkommen als besonderen, und zwar den „Scharfenberger Typus" auszuscheiden. Den Manganspat (1) und Cölestin (2), beide schön auskrystallisiert, hat KOLLBECK analysiert; ersterer enthält Spuren von Ba u. Sr u. ist ein Gemisch von 84,86 Mn-, 8,26 Fe-, 5,46 Ca- und 1,56 Mg-Carbonat, der Cölestin ein Gemisch von 97,88 Sr-, 0,27 Ba- u. 1,94 Ca-Sulfat. (Jahrb. f. Berg- u. Hüttw. Sachsens 1890. 40—64; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 68—69. Ref. STELZNER.) SAUER.

E. W. Neubert, *Ganggeologische Verhältnisse bei Himmelsfürst, Fundgrube bei Freiberg.* Für das Altersverhältnis zwischen Erz- und Porphyrgängen des Freiberger Gebietes hat erfahrungsgemäfs der Satz gegolten, die Erzgänge sind jünger, als die Porphyrgänge. Hier wird nun ein Beispiel mitgeteilt, wo ein der Braunspatformation angehöriger Erzgang, der Benjamin Flache, zwei Lamprophyrgänge verwirft, aber seinerseits von einem Quarzporphyrgange durchsetzt wird; es ist also die Altersfolge: Lamprophyr, Erzgang, Porphyr. (Bei Frauenstein scheint schon eine ähnliche Aus-

nahme einmal beobachtet zu sein. SAUER.) (Jahrb. für Berg- u. Hüttenw. Sachs. 1890. 120—30; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 67—70. Ref. STELZNER.) SAUER.

P. Weiss, *Der Bergbau in den siebenbürgischen Landesteilen.* Die sehr ausführliche Beschreibung ist disponiert nach den Erzen als Gegenstand der Gewinnung und dann nach den einzelnen Bauen. Unter der Rubrik Gold-, Silber- und Tellurbergbau werden deren 22, vom Kupfer-, Blei-, Quecksilberbergbau je 1 Abbau, von der Eisenerzgewinnung 6, dem Kohlenbergbau 7, dem Steinsalzbergbau 5 Betriebsstätten beschrieben. (Mitt. Jahrb. ung. geol. A. **9**. 105—84; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 72—73. Ref. LIEBISCH.) SAUER.

E. Orton, *Über die Ursache des Druckes der Ölgase im Trentonkalkstein von Ohio und Indiana.* Der Gas- u. Ölreichtum von Ohio und Indiana hat seinen Sitz im Trentonkalk, u. zwar in den dolomitisierten Kalkschichten. Der mit Anbohrung dieser Schichten sich äufsernde Gasdruck wird nach Vf. erzeugt durch die Last der überlagernden Schichten, das Expansionsbestreben des Gases und endlich durch das Gewicht der in den Gesteinen zirkulierenden überstehenden Gewässer; der Druck ist in der That um so gröfser (variiert zwischen 400—1000 Pfd. pro Quadratzoll), je höher die darüber lagernde Wassersäule ist. (Am. J. Science. SILLIMAN **39**. 225—29; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 75. Ref. LENK.) SAUER.

H. Emmons, *Hebung der Insel Palmarola.* Ein Vergleich älterer topographischer Karten der Insel mit dem gegenwärtigen Zustande lehrt, dafs auf diesem vulkanischen Eilande des tyrrhenischen Meeres sich grofse Veränderungen vollzogen haben müssen, die sich in erster Linie in so beträchtlichen Niveauschwankungen, u. zwar Hebungen äufserten, dafs für den gehobenen Teil eine Differenz von etwa 64 m herauskommt. Das würde aufs Jahr, von 1822 an, dem Jahre der ersten zuverlässigen topographischen Angaben gerechnet, etwa 1 m Hebung ausmachen, also eine Bewegung des festen Erdbodens an dieser Stelle anzeigen, welche man als aufsergewöhnlich bedeutend anerkennen mufs. (Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 83—85.) SAUER.

H. Conwentz, *Monographie der baltischen Bernsteinbäume.* Vorliegende Arbeit ist das Resultat langjähriger Unters. u. gewifs auch das zuverlässigste, was uns über Bernstein, seine Bildung und Flora bisher dargeboten wurde. — Bernstein ist keine wissenschaftliche Bezeichnung für eine bestimmte Harzart, sondern umfafst eine grofse Anzahl von fossilen Harzen u. harzähnlichen Körpern, welche nach ihrer Abstammung und Bildungsweise, nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten, zum Teil auch nach ihrem geologischen Vorkommen von einander abweichen. Als besondere Arten des baltischen oder Ostseebernsteins beschreibt der Vf. Gedanit, Glessit, Stantienit, Beckerit, Succinit. Die Abstammung des letzteren fossilen Harzes von Pinus succinifera (als Sammelbegriff) u. seine Bildungsweise in den verschiedenen Organen dieser Bäume werden ausführlich geschildert.

Mit dem Namen „baltische Bernsteinbäume" belegt Vf. alle diejenigen Gewächse, welche eigentliches Succinit geliefert haben, es sind das vier Kieferarten und eine Fichtenart, nämlich Pinus silvatica (der nordamerikanischen Parrya ähnlich); Pinus bankianoides; Pinus baltica (der japanischen Rotkiefer ähnlich); Pinus cembrifolia (der Arve u. dem japanischen Knieholz ähnlich; Picea Englesi (ähnlich P. ajanensis vom Amur u. der Insel Jezo).

In der Tertiärzeit war die Verteilung von Land u. Wasser eine andere als heute. Zu Beginn der Periode, also im Eocän, in welche Zeit man das Bestehen der Bernsteinflora verlegen mufs, erstreckte sich das damalige skandinavische Festland bis in die Höhe des heutigen Samlandes, des nördlichen Westpreufsens und Mecklenburgs, und war mit einer Vegetation bedeckt, deren Hauptformen wir gegenwärtig hauptsächlich im südlichen Teile der gemäfsigten Zone und im subtropischen Gebiete wie-

derfinden. Dort gediehen immergrüne Eichen und Buchen, zusammen mit Palme, Lorbeer und Magnolien, aber auch Nadelhölzer, insbesondere die Bernsteinbäume zusammen mit Tuja, Taxodium und Cupressaceen. Die eigentlichen Bernsteinbäume bildeten für sich einen geschlossenen Bestand, in dem die Kiefern vorherrschten. Wie die Bäume des Urwaldes wuchsen dieselben ohne jegliche Pflege auf, Verletzungen aller Organe, besonders an den Stämmen waren Regel. Während man nach den Arbeiten von GÖPPERT und MENGE annehmen mufste, dafs die Holzreste des Succinites sich im grofsen u. ganzen im normalen Zustande befanden, gelang es dem Vf. das Gegenteil zu beweisen, und hierin liegt mit sein Hauptverdienst und das Hauptresultat vorliegender Arbeit. Jetzt müssen wir annehmen, dafs im alten Bernsteinwalde das Pathologische Regel, das Normale Ausnahme war. — Beschädigungen der Bestände wurden hervorgerufen nicht blofs durch Wind und Wetter, sondern auch durch pflanzliche Parasiten und Saprophyten, durch Insekten und andere Tiere, endlich durch gegenseitige Bedrängung des durch Anflug sich vermehrenden dicht aufwachsenden Bestandes.

Überall, wo Beschädigung eintrat, suchte die Natur durch Harzergufs die Wunde zu heilen, u. dies geschah um so reichlicher, als die Bernsteinbäume in allen Teilen viel Harz führten, vornehmlich in Holz u. Rinde. Durch die Beschädigungen wurde aber nicht blofs Harzausflufs hervorgerufen, sondern auch die Neuanlage von Harzbehältern begünstigt. Diese Erscheinungen vermochte Vf. an dem überaus reichlichen, ihm zur Verfügung stehenden Rohmaterial bis ins kleinste zu verfolgen. Alle die Vorgänge, das Ausfliefsen des Harzes, das Abtropfen, die sich vollziehende Klärung durch erneute Erwärmung, die Vermischung des Harzes mit Waldhumus, das Einschliefsen von Insekten etc., werden uns verständlich durch die Darst. des Vfs. Wo das zu Boden fallende Harz Holzreste einschlofs, finden wir dieselben in einem Erhaltungszustande, wie wir ihn in künstlichen Dauerpräparaten nicht zu erreichen vermögen. — Wie lange der eigentliche Bernsteinwald bestanden haben mag, entzieht sich unserer Schätzung, doch ist dies sicher, dafs sich seine Dauer wenigstens auf Jahrhunderte erstreckt haben mufs — dies vermag man aus den konservierten Holzresten zu schliefsen. Wahrscheinlich war die Dauer eine längere. Als endlich Änderungen in der Oberflächenphysiognomie eintraten, als der Boden sich allmählich senkte und das Meer einbrach, wurden Harz und Holz mit den Resten der Meerestiere in und mit den feinen Sandmassen der sogen. blauen Erde abgelagert, die aus der Umarbeitung des einstigen Untergrundes des Bernsteinwaldes hervorgegangen war. (Danzig 1890. 151 S. 18 Taf. in Farbendruck; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 178 bis 188. Ref. STERZEL.) SAUER.

S. Knüttel, *Bericht über die vulkanischen Ereignisse im engeren Sinne während des Jahres 1892.* Vf. gedenkt hiermit die vom verstorbenen C. W. FUCHS regelmäfsig veröffentlichten Jahresberichte über diesen Gegenstand fortzusetzen, sich aber lediglich auf die rein vulkanischen Erscheinungen zu beschränken, die von FUCHS also mit aufgenommenem Erdbeben auszuschliefsen. Die 1892 bekannt gewordenen Eruptionen sind folgende: 1. Am 7. Juni 1892 Gunung Awel, auf Gross Sangir (Niederländisch Indien): Emporsteigen einer Dampfsäule unter donnerähnlichem Getöse, Schlamm, dann Aschenregen, der eine 6 cm dicke Bimssteinschicht lieferte. Ein Erdbeben scheint nicht voraufgegangen zu sein; die Eruption erfolgte plötzlich. Der Schlamm scheint von einem im Krater befindlichen See herzurühren. Auch schon bei früheren Eruptionen dieses Vulkans spielen Wasser und Schlamm eine hervorragende Rolle, 1856 sei kochendes Wasser mit solcher Geschwindigkeit dem Krater entströmt, dafs ca. 3000 Menschen ihr Leben dabei verloren. — 2. Vom Vulkan Saputang, Südwestseite von Celebes, eine mäfsige Äufserung. — 3. Anfang 1892 lief der Vulkansee des Kelut (Ostjava) über. — 4. Vulkan Kaba (Südsumatra) wie Nr. 2.

— 5. Vulkan Bromo (Ostjava) lieferte einen Aschenregen. — 6. Im Vulkangebiet von Camarines (Philippinen) entstand ein neuer kleiner Vulkan. — 7. Der Vulkan Tongariro (Nordneuseeland), ein mächtiger Aschen- u. Schlackenkegel, zeigte Anfang des Jahres heftige Thätigkeit. — 8. Am Nordgestade der Apscheronhalbinsel scheinen submarine Eruptionen stattgefunden zu haben. — 9. Der Vesuv war während des ganzen Jahres mehrfach in Thätigkeit, desgl. der Ätna, auf welchem sich mehrere neue Kraterberge, und bis gegen Ende des Jahres ein Lavafeld von ungefähr 14 qkm Flächeninhalt bildeten. Die Dauer der Eruptionsperiode war ungewöhnlich lang und erstreckte sich auf 178 Tage. — 10. In Neumexiko erwachte Anfang des Jahres am Pic Paderal die vulkanische Thätigkeit u. lieferte mächtige Lavaströme. Der Vulkan war seit 1821 ruhig gewesen. (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 266—89.) SAUER.

R. Beck, *Die Kontakthöfe der Granite und Syenite im Schiefergebiete des Elbthalgebirges.* Dieses Schiefergebiet bildet, rein geographisch gesprochen, die östlichste Ecke des Erzgebirges, gehört aber, trotzdem sich Gneifse des Erzgebirges noch untergeordnet an seinem Aufbaue beteiligen, infolge des hier sowohl die Schiefer als auch die langgestreckten Eruptivstöcke beherrschenden Streichens schon zum Lausitzer Gebirgssystem, für welches die SO-NW-Richtung bezeichnend ist. Die geologische Zus. dieses Gebietes wird dadurch eine mannigfaltige, dafs von den Schiefergesteinen aufser Gneifsen noch vorhanden sind Phyllite, Cambrium, Silur und Devon, dazu verschiedenartige Tiefengesteine der Granit-Syenitfamilie, endlich die mannigfaltigsten kontaktmetamorphen Schiefer.

Die Eruptivmassen, vorherrschend Granite, werden denn auch zum Teil bereits zum „Lausitzer Granit" gestellt, welcher zwei Arten zu unterscheiden gestattet, einen Granitit und Granit. Vom echten Lausitzer Granitit unterscheidet sich der elbthalgebirgische Granitit durch spärlichere, dabei hexagonal umgrenzte Biotitblättchen, „die jenem fehlenden mikroskopischen Turmaline sind übrigens auch bei ihm nur spärlich vertreten". Die nur untergeordnet auftretende Muscovit führende zweite Art, der Granit, führt bezeichnender Weise, wie in der Lausitz gewöhnlich, Fragmente von Milchquarz.

Die im Schiefergebiete zu Tage tretenden syenitischen Gesteine gliedern sich, wie im Meifsener Gebiete, in reine Syenite, Hornblendegranitite und basische, den Quarzdioriten und Quarzaugitdioriten sich nähernde Abstufungen, wie man sie auch, allerdings immer nur untergeordnet, in der Randzone des Grofsenhain-Meifsener-Plauenschen Syenitzuges mehrfach antrifft. Auffälligerweise fehlt in einigen der saureren Glieder, z. B. im Hornblendegranitit, der Mikroklin.

Ein kleines, etwa 4,5 km in seiner Längsaxe messendes Massiv bildet der Markersbacher Granitit, der sich durch auffällige Glimmerarmut von dem entsprechenden Lausitzer Hauptgestein unterscheidet. Am Kontakt mit dem Schiefer, der in einem Steinbruch südöstlich von der Panoramahöhe bei Berggieshübel gut aufgeschlossen ist, wird das an sich mittelkörnige Gestein feinkörnig und fast glimmerfrei und entsendet zahlreiche kleine Apophysen in das Nebengestein.

Zu einer anderen Gruppe wiederum gehört der kleine, zwischen Maxen und Gottleuba zu Tage tretende, dabei langgestreckte Massen bildende Granit, der als Turmalingranit von Gottleuba bezeichnet, eine vollständige Ersetzung des Glimmers durch Turmalin aufweist, welch' letztere unregelmäfsig eingesprengt oder zu sogen. Sonnen konzentriert ist.

Was nun die Erscheinungen der Kontaktmetamorphose betrifft, so unterscheidet Vf. zwischen eigentlicher Kontaktmetamorphose und Imprägnationsmetamorphose. Letztere äufsert sich einmal in Anfängen von Greifenbildung im Bereiche des Markersbacher Granites mit den für diese charakteristischen Mineralien, Topas und Zinnstein in freilich nur mikroskopisch kleinen Körnchen und dann, wie

Vf. will, in der Bildung der Magneteisenerzlager durch Zufuhr von Erzbestandteilen vom Eruptivherd aus. Ebensoviel aber wie für, läfst sich auch gegen diese letztere Deutung ins Feld führen.

Die eigentliche Kontaktmetamorphose erstreckte sich auf Phyllite, Chloritgneifse, feldspatführende Quarzite als Glieder der Phyllitformation, wobei die Phyllite mit Annäherung an den Granit die bekannten Stadien vom Fruchtschiefer bis zum Andalusitglimmerfels angenommen die Chloritgneifse eine Umbildung in Biotitgneifse (wie auf Sekt. Tanneberg), die Quarzitschiefer eine solche in quarzitische Biotitgneifse mit der bekannten Hornfelsstruktur erfahren haben.

Die Kontaktmetamorphose der Silurthonschiefer vollzog sich in analoger Weise, wie bei den Phylliten, nur dafs in den Hornfelsen an Stelle des Andalusits meist Cordierit getreten ist. Als selteneres Kontaktmineral eines schwarzen Knotenglimmerschiefers von der Jonasmühle wies Vf. Brookit nach. Die silurischen Kieselschiefer wurden zu Graphitquarzitschiefern, die Grauwacken zu dichten Gneifsen gleichenden Gesteinen, die Kalkschiefer zu Marmor mit Lagen von Kalksilikathornfels. Das, was über Amphibolitisierung der Diabase durch Kontaktwirkung mitgeteilt wird, ist nicht einwandfrei, zumal der Vf. selbst die Erscheinungsweise dieser Umbildung mit der durch Druck hervorgerufenen übereinstimmend findet, auffällig ist besonders, was über das Zerfallen gröfserer Plagioklase in ein Aggregat von polygonalen Körnern von Plagioklas unter Einfluſs der Kontaktmetamorphose mitgeteilt wird. Wenn gröfsere Krystalle von Feldspat unter dem Einflusse der letzteren sich derart verändern könnten, dann müfsten z. B. auch die hochkrystallinen Gneifse im Kontaktbereiche einer ähnlichen Veränderung unterliegen. Davon ist aber seither noch nichts bekannt geworden. Die Wirkungen der Kontaktmetamorphose beginnt, soweit unsere Erfahrung reicht, erst bei Gesteinen, die man eben als Gneifsglimmerschiefer bezeichnen kann, und äufsert sich hier nicht im Zerfall in ein Mosaik, sondern in der Entw. zu noch höherer Krystallinität und in der Bildung von Krystallen verschiedener Mineralien, die aus der Umkrystallisation fähigen Substanzen hervorgegangen sind.

Was die kontaktmetamorphen Gesteine der devonischen Weesensteiner Grauwackenformation betrifft, so wird man es verständlich finden, dafs diese Gesteine mit die relativ hochgradigsten Umwandlungen zeigen, es ist dies in der Erfahrung begründet, dafs die Umwandlung um so vollkrystalliner ausfällt, je weniger krystallin der vormalige Zustand war, besonders fallen da in gewissen Andalusitglimmerfelskomplexen gneifsähnliche Kontaktgesteine auf, wie sie ja auch ganz ähnlich aus dem Kontakthof des Meifsener Syenites beschrieben worden sind, und Konglomerate, die in ihrem äufseren Habitus ganz den archäischen Konglomeraten von Obermittweida gleichen. Die Ausführungen des Vfs. sind von einem reichen Litteraturnachweis begleitet. (Tschermack's Mitt. **13**. 290—342.) Sauer.

E. Fraas, *Das Wendelsteingebiet.* Am Aufbaue dieses Gebietes mit dem bekannten Wendelstein (1838 m hoch) beteiligen sich lediglich Sedimentärformationen, nämlich Trias, Jura, Flysch. Die vom Vf. entworfene geologische Karte 1 : 25000 hat insofern eine prinzipielle Bedeutung, weil sie den Beweis liefert, dafs sich auch im Hochgebirge bei geeigneter topographischer Grundlage ein mannigfaches geologisches Detail zur Darst. bringen läfst. Auf die Einzelheiten des ausführlichen Textes hier näher einzugehen, würde bei dem speziel paläontologisch-stratigraphischen Inhalte sich für uns kaum begründen lassen. (Geogr. Jahresbericht. München. III. 1890.) Sauer.

Analytische Chemie.

John Clark, *Die Anwendung von Natriumsuperoxyd als analytisches Reagens.* Natriumsuperoxyd kann zur Bestimmung des Schwefels in Mineralien benutzt werden,

ohne daſs man dasselbe mit Natriumcarbonat verdünnt, vorausgesetzt, daſs man eine genügend niedrige Temperatur anwendet. Mit *Kohle* giebt Natriumsuperoxyd auch bei niedrigen Temperaturen Explosionen und darf deshalb für deren Analyse nicht verwendet werden. Zur Analyse von *Pyrit* erhitzt man ein Gemisch desselben mit der sechsfachen Menge Natriumsuperoxyd wenige Minuten in einem Platin- oder Nickeltiegel etwa 2 Zoll über einer niedrigen Bunsenflamme. Man nimmt die Schm. mit W. auf und fällt die Schwefelsäure ohne weiteres in dem angesäuerten Filtrat. Wenn man *Blende* oder *Bleiglanz* mit Natriumsuperoxyd gelinde erwärmt und mit W. aufnimmt, geht etwas Zink, resp. Blei in Lsg. und muſs durch Ansäuern der Schmelze u. Fällung durch Natriumcarbonat vor der Filtration ausgeschieden werden. Zur Analyse von *Chromeisenstein* oder Ferrochrom erhitzt man das gepulverte Material mit der sechsfachen Menge Natriumsuperoxyd vorsichtig so, daſs die M. nur sintert, ohne zu schmelzen; es wird hierdurch dem Angriff des Platintiegels durch das Superoxyd vorgebeugt. Auch gefälltes Chromoxydhydrat kann in wss. Lsg. quantitativ durch eine frisch bereitete Lsg. von Natriumsuperoxyd in Chromat übergeführt und dadurch von anderen unl. Oxyden getrennt werden. *Mangan* kann von Zink, Nickel oder Kobalt durch Zufügung einer wss. Lsg. von Natriumsuperoxyd zu der ammoniakal. Fl. getrennt werden, indem es als Superoxyd abgeschieden wird. Es ist gut, das Mangansuperoxyd nochmals zu lösen und wieder zu fällen, um alle Spuren der fremden Metalle zu beseitigen. Bei Ggw. von Kobalt ist zweimalige Wiederauflösung u. Fällung nötig, um vollständige Trennung zu bewirken. (London Chem. Soc. [15/6.*]; Chem. News **68**. 109. 1/9.; J. Chem. Soc. London **63**. 1079—83. Sept. Glasgow.) BODLÄNDER.

F. M. Horn, *Weinprober*. Der von einem Laien erfundene Apparat (Fig. 86) besteht aus einer 10—12 cm langen, 1 cm weiten Glasröhre *R*, welche am unteren Ende etwas erweitert ist. Am oberen Ende derselben ist ein kleiner Kautschukballon *K* angesteckt. — Beim Gebrauche füllt man *R* zum Teil mit dem zu untersuchenden Wein und taucht *R* derart in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, daſs das Niveau des Weines in der Röhre u. dasjenige des Wassers im Glase fast in einer Ebene liegen. Zusatz von Alkohol zum Weine soll man daran erkennen, daſs der Wein im unteren Teile von *R* heller wird, fremde Farbstoffe daran, daſs das *R* umgebende Wasser, je nachdem Weiſs- oder Rotwein vorliegt, gelblich oder rötlich gefärbt wird. Wie man von vornherein annehmen konnte, erwies sich der Apparat als völlig unbrauchbar zur Weinprüfung. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 257—58.) HEFELMANN.

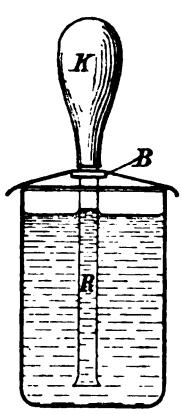


Fig. 86.

Hippolyte Gruener, *Die Beständigkeit von titrierten Lösungen von Brechweinstein*. Läſst man Brechweinsteinlsgg. in geschlossenen Gefäſsen längere Zeit stehen, so wird ein Teil der Weinsäure durch Schimmelpilze verzehrt, und die entsprechende Menge antimonige Säure scheidet sich unl. aus. Eine Oxydation der antimonigen Säure findet nicht statt. Die Ausscheidung kann man durch freie Weinsäure u. die Schimmelbildung durch Zusatz von 1 ccm HCl zu 1 l der Lsg. verhindern. — Da bei Titration von Brechweinsteinlsgg. mit Jod Blaufärbung erst eintritt, wenn ein

gewisser Überschufs von Jod zugegen ist, darf man eine mit arseniger Säure eingestellte Jodlsg. nicht direkt zur mafsanalytischen Antimonbestimmung verwenden. Besser ist es, die Jodlösung auf eine haltbar gemachte Brechweinsteinlösung von bekanntem Gehalt einzustellen. (Am. J. Science. SILLIMAN [3.] **46**. 206—8. Yale College.) BODLÄNDER.

G. Romijn, *Die Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff* (Schlufs zu S. 623). Vf. berichtet weiter, dafs er seine Methode mit Vorteil angewandt hat zur Beurteilung des Wertes der Durchspülung der LEIDEN'schen Kanäle. Die mehr oder minder vollständige Spülung offenbarte sich sehr drastisch in dem Sauerstoffgehalt, und Vf. konnte mittels seiner einfachen Methode zahlreiche Bestimmungen selbst im Boote ausführen. Die zur Ausführung der Methode Vfs. nötigen Apparate werden in solider Ausführung und handlicher Verpackung von J. C. TH. MARIUS in Utrecht geliefert. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 273—76.) MUHLERT.

Friedr. Hoffmann, *Bestimmung der freien Säure in Lösungen von Oxydsalzen der Schwermetalle.* Diese Bestimmung bietet Schwierigkeiten, weil die Salze der Schwermetalle selber sauer reagieren. Die bereits vorhandenen Methoden von STEINACH und BUCHNER, FRESENIUS, PARKES u. a. schienen Vf. nicht genau genug zur Bestimmung der freien Säure in Kupferraffinierbädern. Er setzt daher solche Lgg. mit gelbem Blutlaugensalz im Überschufs und in starker Verd. um:

$$2\,CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = 2\,K_2SO_4 + Cu_2Fe(CN)_6.$$
$$2\,H_2SO_4 + K_4Fe(CN)_6 = 2\,K_2SO_4 + H_4Fe(CN)_6.$$

Hierdurch wird die sauer reagierende Kupferverbindung in eine neutrale verwandelt u. für die freie Säure eine äquivalente Menge Ferrocyanwasserstoffsäure ausgeschieden, welche nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge titriert werden kann. Die Lgg. müssen so stark verd. sein, dafs die gebildete Ferrocyanwasserstoffsäure nicht zersetzt wird. Man wendet $2^1/_2$ %ige Blutlaugensalzlösung an. Bei Bestimmungen der freien Säure des Kupfersulfats mufs die Lg. vom gebildeten Kupfersalz abgehoben werden. Hat man es mit Salzen, welche farblose Ferrocyanide geben (Blei, Silber, Zink etc.) zu thun, so kann der Nd. in der Fl. bleiben u. direkt titriert werden. (Chem.-Ztg. **17**. 1318—19. 13/9.) FROMM.

Franz Meyer, *Zur Schwefelbestimmung in regenerierter Gasreinigungsmasse.* Das Kölbchen *A* nebenstehender Figur enthält 20—30 ccm CS_2. In die Kugel des angefügten Rohres *B* bringt man 2 bis 3 g der getrockneten in Filtrierpapier gewickelten Reinigungsmasse. Das Rohr *B* ist mit dem Rückflufskühler *C* verbunden. Man digeriert den CS_2 auf dem Wasserbade bei ungefähr 80° $^1/_2$—1 Stunde, bis die zurückfallenden Tropfen vollständig farblos erscheinen, nimmt den Apparat auseinander, destilliert den CS_2 ab, verflüchtigt den letzten Rest desselben durch Einblasen von Luft und oxydiert den Rückstand mittels rauch. Salpetersäure unter Zusatz von wenig Kaliumchlorat. Nach dem Abrauchen der Salpetersäure mittels Salzsäure wird die gebildete Schwefelsäure durch Bariumchlorid gefällt. (Chem.-Ztg. **17**. 1319. 13/9.) FROMM.

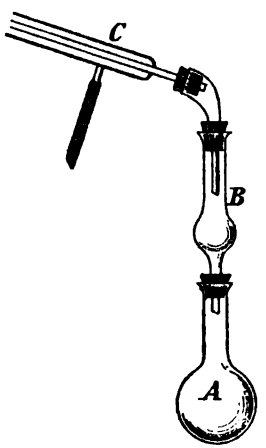


Fig. 87.

Charlotte F. Roberts, *Über die Bestimmung von Chloraten und Nitraten und von Nitriten und Nitraten in einer Operation.* Unter Anwendung des von der Ver-

fasserin (S. 559) zur Bestimmung der HNO_3 angegebenen Apparates und un Kombination dieser Methode mit der von GOOCH und GRUENER (92. II. 54 Bestimmung der Chlorate angegebenen lassen sich Nitrate u. Chlorate neben einan in einer Operation bestimmen, indem man dieselben in einer CO_2-Atmosphäre d eine Lsg. von Manganchlorür in HCl zersetzt, die Gase in Jodkaliumlsg. lei worin das Chlor die äquivalente Menge Jod frei macht, während das Stickox hindurchgeht und über Kalilauge aufgefangen und gemessen wird. Man titriert Jod mit Thiosulfat, berechnet aus dem Stickoxyd die HNO_3, zieht von dem g fundenen Jod die der HNO_3 entsprechende Menge ab und erhält aus dem Rest Jods das Chlorat. Die Beleganalysen ergaben Abweichungen bis zu 2% von angewandten Mengen. Da aber die Methode bequem und schnell ist, empfiehlt sich für manche Bestimmungen. — Da sowohl Nitrate, wie Nitrite bei gleicher handlung Stickoxyd und freies Jod geben, aber in verschiedenen Mengen, läfst indirekt aus dem Stickoxyd u. dem Jod die Menge der Nitrate u. Nitrite in ei Gemenge beider nach den Formeln berechnen:

$$x = 0{,}249\,b - 1{,}049\,a,$$
$$y = 2{,}35\,a - 0{,}186\,b,$$

worin x und y die Mengen von HNO_3 und HNO_2, a und b das Gewicht des St oxyds und des Jods bedeuten. Die Methode ergiebt, hauptsächlich wegen Schwierigkeit vollkommenen Luftausschlusses, Abweichungen bis zu 5% der an wandten Mengen, ist aber für manche technische Analysen wegen ihrer Einfach zu empfehlen. (Am. J. Science. SILLIMAN [3.] **46**. 231—35. Septbr. Yale Colleg BODLÄNDER.

Ad. Carnot, *Bestimmung der Phosphorsäure.* Nach VILLIERS und BORG I. 1091) müfste es scheinen, als ob das Ammoniumphosphomolybdat nach seiner L in Ammoniak und Wiederfällung durch Salpetersäure eine beträchtliche Menge Eisenoxyd und Thonerde zurück behielte. Da Vf. diese Methode der doppel Fällung angegeben hat, so hat er sich neuerdings überzeugt, dafs nur unwägl Spuren zurückbleiben, obwohl die zu analysierende Substanz 10 000 und 100 000 mal mehr Eisen als Phosphor enthielt. Die Angabe von VILLIERS u. B ist also irrig. Was die Anwendung von Weinsäure bei der Bestimmung des Phosp als Mg-Pyrophosphat anlangt, so ist dieselbe nach dem Vf. eine Quelle für w nehmbare Fehler. FRESENIUS hat gezeigt, dafs die Fällung des ammoniakali Mg-Phosphats bei Gegenwart von Ammoniumtartrat nicht vollständig ist. Vf. namentlich dann einen beträchtlichen Verlust gehabt, wenn eine etwas grö Menge Ferrisalz vorhanden war. Andererseits behält der Nd. immer etwas Ta zurück, wodurch das geglühte Mg-Pyrophosphat grau ausfällt. Beachtet man grofsen Unterschied im Gewichte der Ndd., so ist klar, dafs für sehr geringe Phosp mengen die Best. als Pyrophosphat nicht dieselbe Genauigkeit gewährt wie die stimmung als Ammoniumphosphomolybdat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] 9. [28/7.] 5/9.) SACHSE

Julius Tóth, *Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des gelben wöhnlichen) Phosphors.* Bei Ggw. von P_2O_5 scheidet man den elementaren P d Extraktion mit CS_2 ab, fügt zu der P-Lsg. $AgNO_3$-Lsg., schüttelt damit tü durch und oxydiert das entstehende Phosphorsilber mit verd. HNO_3. Die hi entstehende P_2O_5 läfst sich nach der Molybdänmethode leicht bestimmen. (Ch Ztg. **17**. 1244—45. Budapest. Lab. d. k. ungar. chem. Reichsanstalt.) HEFELMAN

L. L. de Koninck, *Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl.* Vor einigen Ja hat Vf. eine der neuen von LORENZ (S. 290. 337. u. 394) vorgeschlagenen Meth ähnliche versucht. Dieselbe bestand darin, die fein gepulverte Probe mit CuO-halt

Borax oder Phosphorsalz zu schmelzen. Die Verss. haben aber keine guten Resultate ergeben, weil eine vollständige Aufschliefsung der Probe nicht bewirkt werden konnte, was Vf. darauf zurückführt, dafs die Hitze nicht stark genug war, um die Mischung in wirklichen Flufs zu bringen. (Z. angew. Ch. 1893. 536.) ARENDT.

M. Garnier, *Zwei Punkte beim toxikologischen Nachweis der Metalle.* 1. *Zerstörung der organischen Stoffe.* Bei dem Verf. von FRESENIUS u. v. BABO bedient sich Vf. des OGIER'schen Apparates, bei welchem die Zers. des Gemisches des betr. Objektes mit $KClO_3$ zur Vermeidung von As-Verlusten in einem geschlossenen Kolben im HCl-Strome erfolgt. Da Vf. in allen HCl-Handelssorten Spuren von As fand, so benutzt er zur Darst. des HCl-Gases nicht wss. HCl und konz. H_2SO_4, sondern geschm. NaCl und H_2SO_4. — 2. *Fällung der Metalle mit H_2S.* Die filtrierte Fl. von der Zers. der organischen Stoffe her wird mit SO_2 reduziert, um alle Metalle in die niedrigste Oxydationsstufe überzuführen, u. darauf längere Zeit mit H_2S-Gas behandelt. Vf. stellt H_2S aus As-haltigem, gewöhnlichem FeS u. 1 : 8 verd. H_2SO_4 her und wäscht das Gas zuerst durch wss. KSH-Lsg. und darauf mit W., worauf es völlig As-frei erhalten wird. Als Gasentwicklungsapparat dient ein BUNSEN'scher Trockenturm, der zu $^2/_3$ mit FeS gefüllt ist. Die obere Öffnung ist mit einem Propfen mit doppelter Durchbohrung für das Trichter- und das Gasableitungsrohr versehen, der untere seitliche Tubus trägt ein nach oben gebogenes Abflufsrohr für die $FeSO_4$-Lsg. In das Trichterrohr läfst man aus einem Hahntrichter 1 : 8 verdünnte H_2SO_4 (30 Tropfen in der Minute) fliefsen und erhält auf diese Weise einen konstanten ruhigen Strom. An die Waschflaschen schliefsen sich WOULF'sche Flaschen, die zu $^1/_3$ mit der zu untersuchenden Fl. gefüllt sind. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 193—95.) HEFELMANN.

J. Spüller u. **S. Kalman**, *Chrombestimmung in Ferrochrom* (Forts. von S. 338). Kürzlich teilten Vff. mit, dafs sich Ferrochrom durch Schm. mit einem Gemisch von NaOH und Na_2O_2 aufschliefsen lasse, und dafs man Cr voraussichtlich nach Zers. des überschüssigen Na_2O_2 mit $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ und $KMnO_4$ mafsanalytisch werde bestimmen können. — 1. *Mafsanalytische Cr-Bestimmung.* Ausführung: 0,35 g der fein gepulverten, gebeutelten und darauf noch weiter fein zerriebenen Probe werden im Ag-Schälchen mit 4 g gepulvertem Na_2O_2 und 8 g gepulvertem NaOH innigst gemischt und die Ag-Schale mit einem schwach aufgedrehten rufsenden Brenner erhitzt. Man steigert die Hitze allmählich, so dafs nach 5 Minuten langem Erhitzen der Rand des Gemisches zu schm. beginnt, und nach weiteren 10 Minuten die ganze M. sich im Flusse befindet. Sodann erhitzt man die Schale noch weiter 1 Stunde lang mit etwas über die Hälfte aufgedrehtem rufsenden Brenner, und zwar so, dafs fast der ganze Boden der Schale von der Flamme umspült wird. In der letzten Viertelstunde rührt man die Schm. einige Male mit einem Ag-Spatel um. Die Schm. samt Schale wird nun auf 40—50° abkühlen gelassen, die Schale von Rufs befreit, in eine grofse Porzellanschale gebracht und darin mit h. W. ausgelaugt. Bei Mn-armen Proben ist die wss. Lsg. der Schm. gelb bis rotbraun gefärbt und enthält neben Na_2CrO_4 meist noch etwas Na_2FeO_4, bei Mn-reichen Proben dagegen ist die Lsg. durch Na_2MnO_4 grün bis blaugrün gefärbt. Behufs Zers. des Na_2FeO_4 und Na_2MnO_4 trägt man in die h. Lsg. Na_2O_2 in kleinen Portionen unter Umrühren (im ganzen 0,3—0,6 g) ein, bis die Lsg. rein gelb gefärbt erscheint. Zur Zers. des überschüssigen Na_2O_2 leitet man in die noch h. Lsg. 1 Stde. CO_2 ein, läfst darauf noch $^1/_4$ Stunde auf dem h. Graphitbade stehen und bringt dann die von Na_2O_2 u. H_2O_2 befreite Lsg. samt dem Mn-, Fe- u. Al-Nd. in einen $^1/_2$ l-Mafskolben, läfst abkühlen und füllt zur Marke auf. — Man filtriert einen Teil der Lsg. ab und verwendet je 100 ccm Filtrat zur mafsanalytischen Cr-Bestimmung nach C. SCHWARZ (FRESENIUS, Quant. Analyse 1. 381).

2. *Gravimetrische Cr-Bestimmung.* Man schließt die Probe wie bei 1. auf, laugt die Schmelze mit h. W. aus, behandelt die Lsg. mit Na_2O_2, darauf mit CO_2, filtriert und wäscht den Rückstand mit Na_2CO_3-haltigem W. aus. Das Filtrat, das neben Na_2CrO_4 und Na_2CO_3 noch etwas Na_2SiO_3 und Na_2AlO_4 enthält, wird mit 1,5 g NH_4NO_3 zur Trockne gedampft, der Rückstand mit h. W. aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit HCl angesäuert, auf dem Graphitbade angewärmt, das Na_2CrO_4 durch Zusatz einer Lsg. von 1 g KNO_2 reduziert und Cr in der Hitze mit NH_3, mit Vermeidung eines Überschusses desselben, ausgefällt. Nach längerem Stehen bei 90° wird $Cr(OH)_3$ abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet, im Pt-Tiegel samt Filter verascht und geglüht. — Der nach dem Eindampfen mit NH_4NO_3 aus SiO_2 und Al_2O_3 bestehende Rückstand enthält noch etwas Cr-Chromat. Man behandelt den Rückstand mit h. verd. HCl, wodurch alles Cr, aber auch Al, in Lsg. geht. Aus der Lsg. fällt man beide mit verd. NH_3 und schmilzt den geglühten Nd. mit NaOH und Na_2O_2, um in der h. Lsg. der Schmelze dann Cr und Al wie oben zu trennen. — Das Cr_2O_3 enthält stets merkliche Mengen Alkali, das Alkalichromat beim Glühen bildet. Man zieht es mit h. W. aus, säuert die Lsg. mit HCl an, reduziert die Lsg. mit KNO_2 u. fällt Cr mit NH_3. Unter Umständen ist das Verf. zu wiederholen. Während das maßanalytische Verf. nur 4 Stunden dauert, ist das gravimetrische Verf. erst in 3—3½ Tagen beendet und liefert überdies leicht etwas zu hohe Resultate.

Nach demselben Verf. des Aufschlusses mit NaOH und Na_2O_2 lassen sich auch *Schwefelkies*, *Chromeisenstein*, *Chromgrün* leicht aufschließen. — Bezugsquelle für Na_2O_2: Königswarter und Ebell, Linden vor Hannover. (Chem.-Ztg. **17**. 1207—8. Kladno. Lab. d. Poldi-Hütte.) Hefelmann.

Emil Nickel, *Über die Farbenreaktion zwischen Phenylhydrazin und Lignin.* Mit einer Lsg. von salzsaurem Phenylhydrazin nimmt das Holz eine leicht gelbe Färbung an, die durch Zusatz von 15%ig. HCl verstärkt wird. Überläßt man dann die Holzprobe sich selbst, so tritt im Laufe einer Stunde oder bei manchen Holzsorten erst viel später eine Umwandlung des Gelb in ein ziemlich reines Grün ein, eine Rk., die von allen anderen Ligninreaktionen ganz und gar abweicht. (Chem.-Ztg. **17**. 1209.) Hefelmann.

Emil Nickel, *Die Farbenreaktionen des Hydrazinsulfats auf Lignin u. einige Aldehyde.* Im Anschluß an die Versa. über die Einw. des Phenylhydrazinchlorhydrats auf *Lignin* (vgl. vor. Ref.) hat Vf. das Verhalten des einfachsten *Hydrazins* H_2N-NH_2 in Form seines Sulfats auf Holz studiert. Die wss. Lsg. dieses Salzes färbt Holz nach einiger Zeit verschieden stark, je nach der Holzart, hellgelb. Am stärksten wird Bambusaholz gefärbt. Durch Einw. von 20%ig. HCl geht das Gelb allmählich in Orange über. — Hydrazin verbindet sich, wie schon Curtius gezeigt hat, ebenso wie seine Abkömmlinge, mit aromatischen Aldehyden und Ketonen. Für den Vergleich mit Ligninreaktionen kamen zunächst Vanillin und Zimmtaldehyd in Betracht. Fügt man Hydrazinsulfatlsg. zur wss. oder wss.-alkoh. Vanillinlsg., so erhält man eine kräftig gelb gefärbte klare Lsg., und erst auf Zusatz von HCl fällt ein gelber, nicht orange werdender Nd. Piperonal, p-Oxybenzaldehyd und Salicylaldehyd liefern ganz ähnliche Farbenerscheinungen. Durch die genannten Farbenreaktionen wird also keineswegs die spezielle Natur eines untersuchten Körpers angezeigt. (Chem.-Ztg. **17**. 1243—44.) Hefelmann.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle* (Forts. von S. 667). *Ol. Melissae offic.* Die sogen. deutschen Melissenöle lassen sich nach der Ölmenge, die ins erste und zweite Destillat übergehen, in zwei Gruppen einteilen; bei der ersten Gruppe beträgt die erste Fraktion 10—16%, bei der zweiten 22—30%. Nach Mierzinski kommt ein über Melissenkraut destilliertes indifferentes oder ähnlich

riechendes Öl als Melissenöl in den Handel. Nach dem Verhalten der ersten Gruppe der deutschen Melissenöle scheint es, als ob diese nur über Melissenkraut rektifizierte Andropogonöle repräsentieren, während die zweite Gruppe vermutlich Zusätze von Citronenöl zu erfahren pflegt. (Forts. folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 529—33.)
HEFELMANN.

Alfred Hasterlik, *Ein Beitrag zur Untersuchung von Fleischkonserven.* Die Verwendung von Pferdefleisch an Stelle von Rindfleisch bei der Darst. der Fleischkonserven wird von vielen Seiten bestätigt. Die Unterscheidung beider Fleischsorten ist noch keine sichere Methode gewährleistet. Ein Hauptunterschied beider Fleischsorten liegt in der Beschaffenheit des Fettes. Da aber als Einbettfett keineswegs Pferdefett verwendet werden kann, so mufs sich die Unters. auf die Feststellung der Eigenschaft des zwischen den Muskelfasern abgelagerten Fettes ausdehnen. Vf. hat Analysen dieses Fettes ausgeführt. Man erhält dasselbe durch Extraktion der Trockensubstanz mittels PAe. Die Anwesenheit von Pferdefleisch in den Konserven gilt als erwiesen, wenn die Jodzahl des Konservenfleischfettes die Zahl 79,71 erreicht oder überschreitet. In 7 Fleischkonserven konnte in der That auf diese Weise die Verwendung von Pferdefleisch ermittelt werden. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 440—51. Kgl. Bayer. Unters.-Anst. München.) PROSKAUER.

Max Wechsler, *Über die Trennung der flüchtigen fetten Säuren.* Vf. prüft an einer Reihe von Beispielen die Regel LIEBEN's, dafs bei teilweiser Neutralisation immer die relativ niedersten Säuren sich zuerst binden und als Salz im Destillationsrückstande bleiben, während die relativ höchsten Säuren als freie Säuren abdestillieren, und findet dieselbe überall bestätigt mit der einen Ausnahme der Kombination Buttersäure-Isovaleriansäure. (Monatshefte f. Chemie. **14**. 462—69. 25/8. [13/7*.] Lab. Prof. LIEBEN. Univ. Wien.) FROMM.

Ranwez, *Über die Bestimmung der Alkaloide in galenischen Präparaten, die Aconitum, Hyoscyamus, Stramonium und Cicuta enthalten.* Zur Darstellung der Extrakte aus diesen Pflanzen benutzt man in Deutschland die ganze Pflanze, in Belgien und Frankreich dagegen nur die Blätter. Man klärt das Extrakt in Frankreich wie in Deutschland, reinigt jedoch nicht den verdampften Saft durch Auflösen in A. Das Abdampfen der Säfte geschieht auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren bei 50°. Aus 1000 Tln. der Pflanze erhält man:

	Blätterextrakt	Extrakt der ganzen Pflanze
Aconitum	12,3	25,2
Belladonna	7,06	15,5
Hyoscyamus	7,0	13,7
Stramonium	5,0	21,8

Alkaloidbestimmung in Extrakten von Belladonna, Hyoscyamus, Stramonium u. Aconitum. Man l. 5 g Extrakt in einer Schale mit 10—20 ccm 80%ig. A., setzt etwas verd. HCl und ca. 30—40 ccm W. hinzu und dampft auf $^1/_4$ Volum auf dem Wasserbade ein. Darauf füllt man mit W. wieder bis zum ursprünglichen Vol. auf, dampft wiederum auf $^1/_4$ Vol. ein, um allen A. zu verjagen und das Chlorophyll abzuscheiden. Man verd. die Lsg. auf 50 ccm, filtriert und engt 40 ccm des Filtrats auf 8—10 ccm ein. Die sirupöse Fl. spült man mit NH_3 in eine 60—70 ccm-Flasche mit eingeschliffenem Stopfen, fügt NH_3 bis zum grofsen Überschufs hinzu, darauf 15 ccm Chlf. und 25 ccm Ä., schüttelt kräftig durch, hebt 25 ccm der Chlf.-Ä.-Lsg. ab, verdampft sie in tariertem Kölbchen u. titriert den Rückstand mit $^1/_{100}$-Normal-H_2SO_4. (Das Verf. ist also nur eine Modifikation des Verf. von SCHWEISSINGER u. SARNOW [**91**. I. 242], das Vf. mit keinem Worte erwähnt. D. Ref.) Tritt keine scharfe Trennung der Fll. ein, so erhitzt man die zugebundene Flasche kurze Zeit

auf 60—70° und öffnet die Flasche nach völligem Erkalten. — Bei Cicuta-Extr verwendet man zum Ausschütteln nur Ä. u. dunstet das Ä.-Extrakt bei sehr niedr Temperatur ein, um Alkaloidverluste durch Verflüchtigung zu vermeiden. Vf. noch darauf aufmerksam, dafs man Alkaloidverluste erfährt, wenn man die Extr bei obigem Verf. völlig zur Trockne bringt und längere Zeit bei 100° trocknet. Am Schlusse des vorliegenden Teiles der Arbeit giebt Vf. noch eine grofse Zahl Alkaloidbestimmungen in selbst hergestellten Extrakten aus Blättern und ganz Pflanzen, sowie von Handelsextrakten. Die Extrakte aus Blättern enthalten stets doppelt soviel Alkaloid, als die Extrakte aus ganzen Pflanzen; die Handelsextrakte kamen höchstens den Extrakten aus ganzen Pflanzen nahe. (Schlafs folg (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 208—14. Löwen. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

Wilh. Vaubel, *Über eine neue Methode zur Gehaltsbestimmung von Naph und Naphtylaminsulfosäuren.* Die naphtol- u. naphtylaminsulfosauren Salze wer bei der Fabrikation der Azofarbstoffe nur selten in reinem Zustande verwendet. bisher zur Wertbestimmung dieser Materialien verwendeten Verff., die teils auf Diazotierbarkeit der NH_2-Gruppe, teils auf der Kombinationsfähigkeit der Naph sulfosäuren beruhen, ergaben keine genauen Resultate. — Das Verf. Vfs. leitet von der Thatsache ab, dafs Oxy- u. Amidoverbb. des Benzols, sowie des Naphtal je nach Umständen ein oder mehrere Atome Br aufnehmen, und zwar in o- p-Stellung zur Hydroxyl- oder Amidogruppe, falls nicht die Sulfogruppe eine Aufnahme verhindernde Stellung einnimmt. — Ausführung: Die wss. Lsg. der gewogenen Menge unreiner Säure versetzt man mit KBr und H_2SO_4 und läfst titrierte $KBrO_3$-Lsg. zufliefsen, bis bleibende Br-Rk. erfolgt. Die Sulfosäuren sich in drei Klassen einteilen: 1. solche, welche meist nur 1 Atom Br aufnehm und deutliche Endreaktion liefern; 2. solche, welche mehrere Atome Br aufnehm und bei denen die Endreaktion infolge der langsamer erfolgenden Aufnahme zweiten und dritten Atomes Br nicht leicht erkennbar ist; 3. solche, welche unter obigen Bedingungen kein Br aufnehmen. — Zur ersten Klasse gehören: A. folgende α- und β-Naphtylaminsulfosäuren: Naphtionsäure, DAHL's Disulfosäure II und p-Monosulfosäure (2 Br), Naphtylendiaminmonosulfosäure und B. folgende α- β-Naphtolsulfosäuren: NEVILLE-WINTHER'sche Säure, SCHÄFFER'sche Säure, F-Säure, R-Säure. — Zur zweiten Klasse gehören folgende α- und β-Naphtylaminsulfosäuren: α-Naphtylamin-δ-sulfosäure (3 Br), α-Naphtylamin-β-disulfosäure (2 Br), α-Naphtylamindisulfosäure KALLE (2 Br), BRÖNNER'sche Säure (3 Br), β-Naphtylamin-δ-sulfosäure F (3 Br). Zur zweiten Klasse gehört eine Reihe von Naphtylaminsäuren, deren entsprechende Oxysulfosäuren nur 1 Atom Br aufnehmen. — dritten Klasse gehören: A. folgende β-Naphtylaminsulfosäuren: β-Naphtylaminmonosulfosäure, Amido-G-Säure und B. die entsprechenden Naphtolsulfosäuren, Croceïnsulfosäure und G-Säure. (Chem.-Ztg. **17**. 1265—66.) HEFELMANN.

B. J. C. de Wijs, *Bestimmung von Morphin im Opium.* Vf. hat sich bei Untersuchung von Opium der kürzlich beschriebenen Methode von CANNEPIN u. VAN EYK bedient neben der Methode der Pharm. Neerl. und der DIETERICH'schen Methode (Helfenberger Annalen 1892. 108). Seine Resultate waren folgende:

Nr.	C. u. v. E.	Ph. N.	D.
1	11,1 %	10 %	9,1 %
2	12,5 „	11,3 „	10,1 „
3	10 „	9,1 „	8,05 „
4	11,45 „	10,25 „	9,30 „
5	11,3 „	10,1 „	9,2 „

Es bestätigt sich also, dafs nach der CANNEPIN-VAN EYK'schen Methode die höchsten Zahlen erhalten werden. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 282—84.) MUHLERT.

H. Pellet, *Bestimmung des Zuckers in der Zuckerrübe.* Vf. erörtert zunächst die älteren Methoden. Hierzu gehören die Polarisation des aus dem Rübenbrei ausgepreſsten Saftes, Bestimmung von dessen D. u. Umrechnung des so gefundenen Resultates auf die Rübe, unter Annahme, dafs dieselbe 95% Saft enthält. Man bestimmte auch den Zucker nach VIOLETTE, indem man ein bestimmtes Gewicht der Rübe mit angesäuertem W. behandelte und die Glykose bestimmte. Seit 1878 kam dann, namentlich durch SCHEIBLER, die Alkoholextraktion auf, die indes ebenfalls mehrfache Mängel hat. Die neueren Methoden, die Vf. seit 1887 ausgearbeitet hat, bestehen in der wss. Digestion in der Wärme und in der Kälte (vgl. die zahlreichen Mitteilungen des Vfs., **88**. 308. 432. 1043. 1295. 1428; **89**. I. 299; **90**. I. 880. 1081). Zur Ausführung der letzten Methode mufs man die Rübe in einen sehr feinen Brei verwandeln und Vf. beschreibt eine dazu dienende Reibe.

Um in den zur Samenzucht bestimmten Rüben den Zuckergehalt zu bestimmen, mufs man aus den Rüben einen zur Analyse dienenden Cylinder herausbohren. Je nachdem man nun bei der Analyse das System mit oder ohne Wägung der Substanz anwendet, benutzt man entweder die Bohrerreibe von KEIL und DOLLE, die das ausgebohrte Stück gleich in Brei verwandelt, oder eine Sonde, die ein cylindrisches Stück herausbohrt. Dieser Cylinder wird dann durch das PELLET'sche Messer in Stücke geschnitten, so dafs jedes Stück sehr nahe $^1/_4$ des Normalgewichtes hat. Diese Stücke werden dann durch den HANRIOT'schen Apparat in Brei verwandelt. Alle diese Apparate findet man in der Abhandlung des Vfs. abgebildet. Die Genauigkeit beider Methoden ist ziemlich dieselbe. Man ist sicher, dafs man mit dem Messer immer nahezu das gewünschte Gewicht erhält, während es nicht leicht ist, die grofse Zahl von Wägungen zu überwachen, die von einer ganzen Anzahl von Abwiegern gemacht werden. Der Brei wird dann nach der Methode der k. wss. Extraktion untersucht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 735—46. 5/9.) SACHSSE.

Georg Buchner, *Zur Kenntnis des rektifixierten Holzessigs.* 10 g rektifizierten Holzessigs sollen nach der Pharmacopoea Germanica ed. III. eine Lsg. von 0,1 g Kaliumpermanganat sofort entfärben. Nach Vf. ist derjenige Körper, welcher diese schnelle Reduktion veranlafst, das im rektifizierten Holzessig enthaltene Kreosot; die anderen Substanzen wie Essigsäure, Methylalkohol, Aceton reduzieren weit langsamer. Nach Bestimmung des Vfs. verlangt die Pharmakopöe einen Mindestgehalt von 0,5% Kreosot im rektifizierten Holzessig. Da der Holzessig eine wechselnde Zus. hat, scheint es zweckmäfsig, an Stelle desselben einen Essig mit bestimmtem Kreosotgehalt zu verwenden. (Chem.-Ztg. **17**. 1319. 13/9.) FROMM.

J. v. Schroeder u. **A. Bartel**, *Zur Extraktion der Gerbmaterialien.* Vergleicht man die Zus. der Gerbmaterialien, wie sie sich bei dem Verf. von SCHROEDER'S zur indirekt gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmung (**88**. 1512) ergiebt, mit der Zus. der entsprechenden käufl. Gerbextrakte, die im Grofsen durch Extraktion in Batterien dargestellt werden, so zeigt sich bei normalen guten Extrakten nahezu dasselbe Verhältnis zwischen Gerbstoff u. organischen Nichtgerbstoffen, wie es nach der Analyse der Rohmaterialien zu erwartn sein würde. Durch unsachgemäfse Extraktion kann jedoch bei käuflichen Extrakten das Verhältnis von gerbenden Stoffen und gelösten organischen Nichtgerbstoffen ganz erheblich zu Ungunsten der ersteren verschoben worden, so dafs man zwar sehr günstige Rendements erhält, aber Extrakte von schlechter Qualität. Eingehende Studien über die zweckmäfsigste Art der Extraktion der Gerbmaterialien ergaben das bemerkenswerte Resultat, dafs sich aus allen Gerbmaterialien bei weitem der gröfste Teil der gerbenden Stoffe schon durch relativ kurzes Kochen extrahieren läfst. Ein kleiner Teil der Gerbstoffe ist so swl., dafs er

selbst feingepulverten Materialien erst nach sehr langem Kochen und mittels eines sehr grofsen Wasserüberschusses entzogen werden kann. Bei längerem Kochen werden an sich unl. Nichtgerbstoffe der Rohmaterialien durch die Einw. des W. in der Siedehitze löslich gemacht und gelangen dadurch in das Extrakt. Während bei der kurzen Extraktion von 2 Stunden im R. KOCH'schen Apparat von einer Fichtenrinde auf 100 Teile nur 72,5 Teile Nichtgerbstoffe gelöst wurden, gingen beim weiteren 72stündigen Kochen fast nur organische Nichtgerbstoffe in Lsg., und zwar in solcher Menge, dafs das Gesamtextrakt dabei von 24,82% auf 35,09% anwuchs. Durch zu stark forciertes Auslaugen steigert man also das Extraktrendement auf Kosten der Qualität des Extraktes. Bei der Extraktfabrikation im Grofsen mufs hier das richtige Mafs gehalten werden unter besonderer Rücksicht auf die Natur des Rohmaterials. Vff. fanden, dafs die gel. Nichtgerbstoffe bei der dritten Extraktion gegen die erste Extraktion bei Eichenrinde, Fichtenrinde, Quebrachoholz und Valonen sich mehr als verdoppeln. Nichtsdestoweniger extrahiert man in praxi Quebrachoholz weit stärker und schärfer als die Rinden, ohne ein gerbstoffarmes Produkt zu erhalten; denn Quebrachoholz enthält nur eine sehr geringe absolute Menge lösl. organische Nichtgerbstoffe, so dafs der Zuwachs an diesen bei längerem Auslaugen gegenüber der grofsen Menge der l. gerbenden Stoffe nicht ins Gewicht fällt. Geringer als bei den Rinden zeigt sich die Zunahme der gel. Nichtgerbstoffe bei Sumach u. Myrobalanen, während im Gegensatz dazu sich Eichenholz gegen zu lange und starke Extraktion in der Siedehitze als ganz besonders empfindlich erweist. Eichenaltholz eignet sich weit besser zur Gerbstoffextraktdarstellung als junges; die schlechte Qualität der in in Gerbereien für den eigenen Bedarf hergestellten Eichenholzextrakte rührt zumeist daher, dafs man entweder zu junges Holz extrahiert oder das Holz zu lange auslaugt, oder endlich, dafs man beide Fehler zugleich begeht.

Die Natur derjenigen Nichtgerbstoffe, die durch längere Einw. von sd. W. aus den Rohmaterialien gelöst werden, bleibt vorläufig noch unaufgeklärt, höchstwahrscheinlich sind es aber swl. Kohlehydrate oder diesen nahestehende Verbb.; denn bei jeder folgenden Extraktion nimmt sowohl vor wie nach der Inversion mit verd. H_2SO_4 die Menge der FEHLING'sche Lsg. reduzierenden Bestandteile zu. — Extrahiert man zur Analyse der Gerbmaterialien nach dem Verf. Vfs., so erhält man zwar nur konventielle, jedoch für die Praxis ausreichend genaue Näherungswerte. Das in R. KOCH's Extraktionsapparat gebrachte feingepulverte Material (5—20 g je nach der Natur) läfst man am besten über Nacht mit W. durchfeuchtet stehen und extrahiert dann in der Siedehitze einige Stunden so lange, bis die ablaufende Fl. nur noch schwache Fe-Rk. aufweist. Im Tharander Laboratorium werden je nach dem Gerbstoffgehalte des Materials ca. 5—20 g im KOCH'schen Extraktionsapparat bei einer Kochdauer von genau 2 Stunden auf 1 l extrahiert. (DINGL. Pol. J. **289**. 113—18. Tharand. Lab. d. Forstakademie.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

Adolf Mente, *Pneumatischer Wasserstandsanzeiger*. Gewöhnliche Wasserstandsgläser mit zwei Absperrhähnen werden bei Ggw. von ätzenden Fll. meist sehr bald undicht und daher in der Technik, zumal bei Säure-Montejus, durch Schwimmer ersetzt, die aber teuer, ungenau und bei Druckgefäfsen kaum verwendbar sind. Der Apparat Vfs. ist für alle Fälle verwendbar, sowohl für offene wie für geschlossene Behälter, auch für Montejus, einerlei, welchen Druck diese auszuhalten haben. — Der Apparat besteht aus drei Teilen: 1. einem dreifach gebogenen Glasrohr, dessen einer Schenkel bis auf den Boden des betreffenden Behälters hinabreicht und event. luftdicht durch dessen Wandung hindurchgeführt ist; 2. einer Blasevorrichtung,

welche senkrecht zu dem aus dem Behälter hinausragenden Teile des Rohres an dieses angesetzt ist; 3. einem Manometer, das mit 1. und 2. verbunden ist. Das Manometer besteht aus einem doppelt gekrümmten Glasrohr, das auf einem Brett befestigt und mit einer beliebigen, gefärbten Fl. gefüllt ist. Die Skala desselben richtet sich nach D. der zu messenden Fl. Hat die Fl. die D. s_1, die Manometerflüssigkeit D. s_2 u. sollen cm gemessen werden, so wird ein Skalenteil $= \frac{cm}{2} \cdot \frac{s_1}{s_2}$. — Will man den Stand der Fl. im Behälter messen, so öffnet man zunächst ein am Austritt des Rohres 1 aus dem Behälter angebrachtes Pflockventil (nur bei Druckgefäßen nötig) und bläst dann mit dem Munde oder mit der Blasevorrichtung Luft in die Leitung. Die Fl. im Manometer steigt dann so lange, bis Luft aus dem in den Behälter eingeführten Rohr entweicht. Der dann beobachtete konstante Manometerstand ist der gesuchte Flüssigkeitsstand. Die Luft muß möglichst gleichmäßig und langsam eingeblasen werden, um ein Schwanken der Fl. im Manometer zu verhüten. Die Angaben des Apparates sind unabhängig vom Barometerstand der äußeren Luft; vor jeder Ablesung muß nur das Manometer in beiden Schenkeln auf 0 einstehen. Für genaue Verss. ist das Manometerrohr zu kalibrieren. (Chem.-Ztg. **17**. 1244.) HEFELMANN.

G. Kassner, *Zur Fabrikation von Sauerstoff aus Calciumplumbat.* Bei der Vergleichung von BaO_2 und Ca_2PbO_4 als Ausgangsmaterialien zur Darst. von O war LE CHATELIER (S. 417) zu dem Schluß gekommen, daß Ca_2PbO_4 zur Abgabe seines disponiblen O durch bloße Erhitzung eine um 200° höhere Temperatur erfordere als das im BRIN'schen Prozesse angewandte BaO_2, dafür aber andererseits O noch viel schneller u. vollständiger aus der Atmosphäre wieder aufnehme und den großen Vorteil besitze, keinerlei Befreiung der ihm behufs Regenerierung zugeführten Luft von W. u. CO_2 zu verlangen. Vf. bestätigt diese Beobachtungen LE CHATELIER's, weist jedoch darauf hin, daß er zur technischen Darst. von O aus Ca_2PbO_4 ein ganz anderes Verf. vorgeschlagen habe. Ca_2PbO_4 wird nämlich in schwach mit Wasserdampf angefeuchtetem Zustande und in Gestalt schwammig poröser Stücke der Einw. feuchter, gewaschener Ofengase von mäßiger, am besten unter 100° liegender Temperatur ausgesetzt. Hierdurch wird CO_2 der Ofengase leicht absorbiert, und der so gesättigte bleisaure Kalk besteht dann aus einer Mischung von PbO_2 u. $CaCO_3$, die noch ganz die Form der Stücke des unzers. Ca_2PbO_4 besitzt. Das saturierte Prod. gelangt nun in eine beständig bis zur Rotglut erhitzte Retorte, in welcher beim Durchleiten von Wasserdampf O ausgetrieben wird. Nach Austreibung des O entbindet der Wasserdampf bei der allmählich gesteigerten Temperatur reine CO_2, die für sich aufgefangen wird. Zwischen beiden Hauptphasen des Prozesses liegt ein drittes Stadium, bei dem ein Gemisch von O und CO_2 resultiert, aus dem nach dem Verf. von PEITZ durch Ca_2PbO_4 selbst unter Absorption von CO_2 reiner O abgeschieden werden kann. Nach dem Abtreiben der CO_2 regeneriert man Ca_2PbO_4 durch Einblasen von Luft. PEITZ benutzt an Stelle der verd. CO_2 der Ofengase reine CO_2, durch welche in der Glühhitze in einem Zuge O aus Ca_2PbO_4 ausgetrieben wird. — Die indirekten Verff. zur Darstellung von O aus Ca_2PbO_4 bieten folgende Vorteile: 1. Darst. reiner CO_2 als Nebenprod.; 2. Anwendung niederer Glühtemperaturen und daher Ersparung von Brennmaterial u. Schonung der Retorten. (Chem.-Ztg. **17**. 1242. Münster i. W.) HEFELMANN.

A. M. Villon, *Industrielle Oxonisation.* Vf. hat einen Ozonisator konstruiert, der auf der Anwendung von Strömen von großer Spannung und schneller Aufeinanderfolge beruht. Der Strom wird von einem Dynamo geliefert und geht dann durch einen schnellen Alternator und durch eine Reihe von Transformatoren mit durch Öl isolierten Rollen. Der Ozonisator besteht aus einer Reihe von sehr genährten

Kupferplatten, die isoliert sind. Je nach der Zahl der in einem Ozonisator befindlichen Kupferplatten wendet man Ströme von 100 000 und 150 000 Volt an. Indes ist es vorteilhaft, die Platten in Reihen zu teilen und jede Reihe mit einem besonderen Transformator zu versehen. Unter diesen Umständen bietet die Ozonisation der Luft grofse Schwierigkeiten wegen der Bildung von salpetriger Säure. Sauerstoff ozonisiert sich sehr gut, wenn man ihn vorher abkühlt und trocknet. Die Anwendung von hohen Spannungen ist unter diesen Umständen ungefährlich. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 730—31. 5/9.) SACHSSE.

G. Kassner, *Der technische u. wirtschaftliche Wert der Erdalkali-Orthoplumbate.* Die vom Vf. vor etwa vier Jahren näher studierten Erdalkali-Orthoplumbate, speziell der bleis. Kalk, beginnen jetzt, in verschiedenen Zweigen der Technik sich Eingang zu verschaffen. Da, wo ihre alkal. Rk. kein Hindernis ist, können sie direkt angewandt werden, in anderen Fällen in Kombination mit SS., wie Kohlens., Schwefelsäure etc. Ihrer Anwendungsweise nach sind zu unterscheiden: die Fälle, wo sie als solche völlig aufgebraucht werden und in dem mit ihrer Hilfe hergestellten Prod. verbleiben (Glasindustrie, Fabrikation von Firnissen, Lacken, Ölkitten, Zündhölzern etc.), u. die Fälle, wo sie nur vermöge ihrer oxydierenden Wirkung als Hilfsprodd. dienen (Gewinnung von O und CO_2, Darst. von PbO_2, Ferricyansalzen, Anwendung als Bleichmittel etc.).

A. *Direkte Anwendung. Glasindustrie und Keramik.* Hier ersetzen die Orthoplumbate mit Vorteil die alten Mischungen von Mennige und Kalkspat, denn sie enthalten auf dieselbe Menge Blei dreimal soviel disponiblen Sauerstoff, der frei werdende Kalk ermöglicht eine raschere Verb. mit der Kiesels., da nicht erst CO_2 ausgetrieben zu werden braucht, welche aufserdem bei ihrer schlechten Wärmeleitungsfähigkeit das Zusammenschmelzen der Glasmasse verzögert. *Industrie der Zündrequisiten.* Hier soll es zum Teil das teuere chlorsaure Kali ersetzen. Da der aus feuchter Mischung teilweise ausgeschiedene Kalk beim Trocknen Verkittung bewirkt, spart man gleichzeitig an Bindemitteln, u. andererseits werden die bei der Entzündung sich bildenden sauren Dämpfe durch das Erdalkali zurückgehalten. *Industrie der Firnisse und Lacke.* Man erzielt hier mit Hilfe der Orthoplumbate eine rasche Oxydation der trocknenden Öle, gleichzeitig führt der in die Verb. eingehende Kalk zur Bildung elastischer und resistenter Firnisse. In den Fällen, wo man einen zu hohen Gehalt an Kalk vermeiden will, würde man eine Mischung von bleisaurem Kalk und Bleisuperoxyd anwenden. (Schluſs folgt.) (Dtsch. Chem.-Ztg. **8**. 298—99.) MUHLERT.

Wilhelm Michaëlis, *Involuta latet in alto veritas (J. N. Fuchs 1830).* In einem Aufsatze über die *Fortschritte in der Cementindustrie* hatte L. ERDMENGER behauptet, daſs die Grundsubstanz des Portlandcements im wesentlichen krystallinisch zu erhärten scheine. Die Beobachtungen Vfs. stehen damit in direktem Widerspruch. Verss. Vfs. mit in reinem W. gel. Kieselsäure und eingehängter Kalkpatrone, wie umgekehrt mit gesättigt gehaltener Kalklsg. u. eingehängter Kieselsäurehydratpatrone führten niemals zu einer Krystallisation. Es traten vielmehr stets Gallertbildungen ein oder Bildungen, völlig analog kosmischen Nebeln, die sich mehr und mehr verdichteten und schliefslich erhärteten. Mäfsig abgepreſste Kieselsäuregallerte erhärtete durch Attraktion und Infiltration von $Ca(OH)_2$ glashart und ergab völlig durchscheinendes Kalksilikat. Im gebrannten und hydraulischen Kalk oder Cement findet der Erhärtungsprozeſs unter der Einw. des Anmachewassers so statt, daſs sich zunächst Kalkhydrat u. Kalkwasser bildet, und daſs unter Abscheidung von Kalkhydrat die Kieselsäure aufquillt und sich mit so viel Kalkhydrat verbindet, als sie in gesättigter Kalklsg. aufzunehmen fähig ist, nämlich bis 1,5 Äquivalente nach Verss. Vfs. Die dem Wollastonit entsprechende Verb. $CaSiO_3$ muſs jedoch als die stabilste

angesehen werden. J. N. Fuchs lehrte schon 1830, dafs die Kieselerde auf nassem Wege nicht gern mehr Kalk aufnehme, als im Wollastonit damit verbunden sei. Der dabei frei werdende Kalk ist mit Sicherheit als das einzige im erhärtenden Cement auskrystallisierende Edukt anzunehmen, und zwar wird seine Krystallisation vorzugsweise durch die Ggw. von Ätzalkalien befördert. Kalkferrat verhält sich genau ebenso; denn Fe_2O_3 bindet auf nassem Wege 2 Äquivalente CaO, und CaO ist allein das lösliche der Verb. Kalkaluminat dagegen ist als solches l. in W. und könnte nur im beschränkten Mafse krystallisieren. Al_2O_3 bindet 2,5 Äquivalente CaO; mit 3 und mehr Äquivalenten CaO zusammengeschm. — wie es im Portlandcement möglich ist —, zers. sich die Verb. unter Einw. des W. unter starken Treiberscheinungen. — Kieselsäure ist also bei Ggw. von CaO völlig unl. in W.; gel. Kieselsäure gerinnt sofort bei Ggw. von CaO. Mit unter Hochdruck in W. gel. Kieselsäure haben sich auf keinerlei Weise kryst. Verbb. mit alk. Erden darstellen lassen. MgO, welches unl. in W. ist, kann mit Kieselsäure nicht erhärten; nur aus lösl. Mg-Verbb. lassen sich Mg-Hydrosilikate darstellen. — Den Vorgang der *hydraulischen Erhärtung* von Kieselsäure und Kalk vergleicht Vf. mit der Gerbung der Haut: Kieselsäure wird dabei als ein mineralischer Leim, ein Bindegewebe, aufgefafst, das mit $Ca(OH)_2$ durch Attraktion sich genau ebenso zum erhärteten, hydraulischen Mörtel vereinigt, wie tierische Leimsubstanz oder Blöfse mit Gerbstoff sich zum widerstandsfähigen Leder verbindet. Sowie die Verbindung von Haut und Blöfse keine stöchiometrische ist, so schwankt auch die Verb. von Kieselsäure und $Ca(OH)_2$ innerhalb weiter Grenzen. Fernerhin: wie der Haut der Gerbstoff entzogen und wieder inkorporiert werden kann, so läfst sich auch dem Kalkhydrosilikat der Kalk völlig entziehen, bis nur eine Gallerte übrig bleibt, die durch Kalkzufuhr wieder gehärtet werden kann. Chevreul hatte den Erhärtungsprozefs der Cemente bereits als eine Flächen- oder Kapillarattraktion gedeutet, und Fremy fand diese Auffassung durch seine Unterss. bestätigt. (Chem.-Ztg. **17**. 1243. Berlin.) Hefelmann.

Carl Otto Weber, *Untersuchungen über die Bildung der Farblacke.* (J. Soc. Chem. Ind. **12**. 650—59. Manchester Section. [5/5.*]. — C. **93**. II. 633.) Bodländer.

R. Ed. Liesegang, *Druckverfahren mit Zinnsalzen* (Forts. zu S. 636). Das Verhalten einiger Mischungen von Zinnsalzen mit anderen Metallsalzen im Lichte wird beschrieben. (Phot. Arch. **34**. 266—68. 1/9.) Bodländer.

B. Lach, *Die Feuergefährlichkeit der Ceresinfabrikation.* Veranlafst durch die Brandkatastrophe der Odessaer Ceresinfabrik erörtert Vf. die Möglichkeiten, durch welche in solchen Fabriken Brände entstehen können. Das Erdwachs enthält 3—8% Petroläther, welche sich beim Lagern verflüchtigen u. die Ursache eines Brandes der Lagerräume werden können; luftig konstruierte Räume empfiehlt Vf. als Abwehrmittel dagegen. Beim Schmelzen des Rohwachses wird leicht, falls dasselbe über freiem Feuer geschieht, ein Teil des Kessels sehr stark erhitzt, weil noch nicht genug Wachs geschmolzen, um alle vom Feuer bestrichenen Teile zu überdecken, oder weil sich erdiger Schmutz am Boden ansammelte, der die Bedeckung verhindert. Solche überhitzten Teile werden leicht Ursache eines Brandes, der vermieden werden kann, wenn man Dampf zum Schmelzen anwendet. Bei der Behandlung des Wachses mit Säuren kann der Kessel Schaden nehmen, und Wachs in die Feuerung rinnen, was natürlich zu einem Brande führt; beim Abtreiben der Säure ist auf Einhaltung der richtigen Temperatur (nicht über 200°), auf gleichmäfsiges Mischen der Masse u. auf Reinigung der Abzugsschläuche zu achten. Endlich ist den Arbeitern beim Ablesen der Thermometer Vorsicht ans Herz zu legen. Brände entstehen auch durch Überlaufen der Kessel. Vf. empfiehlt, eine Rinne am oberen Rande des Kessels mit einem Auslauf nach einem Fasse zur Abwehr gegen diese Möglichkeit. (Schlufs folgt.) (Chem.-Ztg. **17**. 1318. 13/9.) Fromm.

Rob. Henriques, *Regenerierter Kautschuk.* In Amerika verarbeitet man bereits seit 16 Jahren alte Gummischuhe (jährlich 25 Millionen Pfund) wieder auf Kautschuk nach zwei verschiedenen Verff. Nach dem ersten wird der Gummi fein gemahlen, durch Sieben von den Stoffteilen getrennt und dann bei 6 at. Druck gedämpft und eventuell zu Platten gewalzt. Nach dem zweiten Verf. zerreifst man das Rohmaterial zwischen kannelierten Walzen in Stücke von 1 qcm Gröfse, kocht dann zur Zers. der Gewebstoffe mit verd. H_2SO_4, filtriert, spült mit Na_2CO_3-haltigem W. u. trocknet. Dann wird die Masse fein gemahlen und, wie oben, gedämpft. Das Dämpfen, die wichtigste Operation, ist ein Devulkanisierungsprozefs durch Oxydation, denn der regenerierte Kautschuk enthält nur wenig S, dagegen sehr viel SO_3. Vf. fand in solchen regenerierten Prodd., die äufserlich geringwertigem, schwarzem Kautschuk glichen, nur 1,66—1,59—1,65% S, dagegen 22,13—21,59—21,43% $CaSO_4$ neben 18—11—18% $CaCO_3$ und 12,87—14—12,23% PbO. Der regenerierte Kautschuk des Handels enthält keine fetten Öle und Faktis, dagegen stets Asphalt und Kienrufs. Der Kautschukgehalt beträgt ca. 35—40%. — Zu Gummischuhen soll eine Mischung von 18 Tln. Parakautschuk, 11 Tln. PbO, 40 Tln. $CaCO_3$, 3 Tln. Asphalt, $^1/_2$ Tl. Kienrufs und $11^1/_2$ Tln. S verwendet werden. Vf. bezweifelt den geringen Prozentsatz an Kautschuk und den hohen Prozentsatz an S. (Chem.-Ztg. **17**. 1266. Berlin-N. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Patente.

Grabau's Aluminiumwerke, Trotha bei Halle a. S., *Darstellung von eisenfreiem Fluoraluminium.* Nach diesem Verf. wird eisenfreies Fluoraluminium erhalten, ohne dafs vorher aus seiner Lsg. verunreinigendes Eisenoxydsalz abgeschieden wird. Man behandelt die betr. Lsg. mit Schwefelwasserstoff, wodurch gel. Blei, Arsen etc. gefällt u. vorhandenes Eisenoxyd zu Oxydul reduziert wird. Die filtrierte, schwach angesäuerte Lsg. wird dann auf 0° abgekühlt, infolge dessen das reine Fluoraluminium in Krystallen sich ausscheidet. (Patentbl. **14**. 852. DRP. 70 155. 20/8. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Baumwolle direkt färbenden sekundären Disazofarbstoffen.* Werden die Disazoverbb. von Primulin und ähnlichen geschwefelten Basen mit α-Naphtylamin u. den CLEVE'schen α-Naphtylamin-β-sulfosäuren vereinigt, so entstehen Amidoazoprodukte, welche sich weiter diazotieren lassen und bei der Kombination mit den $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalinsulfosäuren wertvolle grüne bis grünschwarze Farbstoffe liefern. Von den geschwefelten Basen kommen: Dehydrothio-p-toluidin, Dehydrothio-m-xylidin, deren Sulfosäuren, Primulin und dessen Sulfosäure zur Verwendung. Die Farbstoffe erzeugen auf ungebeizter Baumwolle grüne bis grünschwarze waschechte Nuancen. (Patentbl. **14**. 748. DRP. 69 265. 20/12. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von violetten Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe.* Die Sulfosäuren des Alkylbenzylanilins und des Dibenzylanilins, welche die Sulfogruppen im Benzylrest enthalten, liefern bei der Kondensation mit Tetraalkyldiamidobenzhydrol violette Wollfarbstoffe, welche durch ihre Ergiebigkeit und durch ihr Egalisierungsvermögen vor den bekannten Säurevioletts ausgezeichnet sind. Die Kondensation erfolgt in wss. Lsg. unter Anwendung von verd. (5%iger) Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Die gebildete Leukobase wird mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung zum Farbstoff oxydiert. (Patentbl. **14**. 806. DRP. 69 654. 14/10. 91.)

Druckfehlerberichtigung.

S. 693 Z. 21 v. u. statt: $G:6>1$ lies: $G:N=6>1$.

Schlufs der Redaktion: den 26. Sept. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. No. 16. 18. Oktober.

Anorganische Chemie.

A. Fock, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen. 14. Reihe. Mit 11 Figg.* (vgl. **93.** I. 927). 1. *Überschwefelsaures Kalium*, KSO_4; triklin mit 0,57564 : 1 : 0,57446; bc = 81° 21′; ac = 94° 15,5′; ab = 91° 16′; Typus teils prismatisch nach der c-Axe, teils tafelförmig nach (010). Oft verursacht Zwillingsbildung einen monoklinen Typus.

2. *Überschwefelsaures Ammonium*, NH_4SO_4; monoklin mit 1,3001 : 1 : 1,1885; ac = 76° 11′; Typus teils dicktafelförmig nach (001), teils stark verzerrt durch Vorwalten einer einzelnen Pyramidenfläche.

3. *Übermolybdänsaures Kalium*, $KMoO_4$; monoklin mit 0,6595 : 1 : 0,5911; ac = 66° 10′; Typus teils kurzprismatisch nach der c-Axe, teils durch (230) und (011) im Gleichgewichte bestimmt.

4. *Übermolybdänsaures Ammonium*, NH_4MoO_4; monoklin mit 0,4693 : 1 : 0,2956; ac = 67° 20,5′; Typus teils dicktafelförmig durch (010), teils kurzprismatisch nach c.

5. *Cerchlorid*, $C_2Cl_6 + 12H_2O$; triklin mit 1,1580 : 1 : 0,8635; bc = 91° 2,5′; ac = 114° 9′; ab = 88° 11,5′; Typus tafelförmig nach (001), mit dem von MARIGNAC untersuchten Lanthanchlorid, $LaCl_6 + 12H_2O$, isomorph.

6. *Cernitrat*, $Ce_2N_6O_{18} + 12H_2O$, mit $LaN_6O_{18} + 12H_2O$ isomorph; triklin mit 0,8346 : 1 : 0,6242; bc = 101° 5′ 40″; ac = 102° 9′; ab = 92° 3′; Typus meist kurzprismatisch nach c, seltener dicktafelförmig nach (100).

7. *Salpetersaures Ceroxydnickeloxyd*, $Ce_2N_6O_{18}.3NiN_2O_6 + 24H_2O$; hexagonal (rhomboedrisch) mit 1 : 1,56665; Typus tafelförmig nach (0001); isomorph mit $Ce_2N_6O_{18}.3MgN_2O_6 + 24H_2O$.

8. *Salpetersaurer Cerkobalt*, $Ce_2N_6O_{18}.3CoN_2O_6 + 24H_2O$, isomorph mit Nr. 7; hexagonal (rhomboedrisch) mit 1 : 1,5742; Typus tafelförmig nach (0001).

9. *Salpetersaures Cerzink*, $Ce_2N_6O_{18}.3ZnN_2O_6 + 24H_2O$, isomorph mit Nr. 7 u. 8, hexagonal (rhomboedrisch) mit 1 : 1,5677; Typus teils tafelförmig nach (0001), teils durch Vorherrschen nur einer Rhomboederfläche stark verzerrt.

10. *Salpetersaures Cermangan*, $Ce_2N_6O_{18}.3MnN_2O_6 + 24H_2O$, isomorph mit Nr. 7, 8 u. 9; hexagonal (rhomboedrisch) mit 1 : 1,5775; Typus tafelförmig nach (0001).

11. *Salpetersaures Cerammonium*, $4(NH_4)NO_3.Ce_2N_6O_{18} + 8H_2O$, isomorph mit dem analog zusammengesetzten Didymlanthansalze; monoklin mit 1,2321 : 1 : 2,1695; ac = 67° 15′; Typus dicktafelförmig nach (001).

12. *Salpetersaures Cerkalium*, $Ce_2N_6O_{18}.4KNO_3 + 3H_2O$; rhombisch (hemimorph) mit 0,5227 : 1 : 0,5704; die Krystalle sind nur aus Pyramide und Brachydoma 011 gebildet, letzteres an dem einen Pole allein, am anderen nur untergeordnet entwickelt.

13. *Salpetersaures Lanthankalium*, $La_2N_6O_{18}.4KNO_3 + 3H_2O$; rhombisch (hemimorph) mit 0,5220 : 1 : 0,5712; isomorph mit Nr. 12, mit dem es auch hinsichtlich der Formenentwicklung vollkommen übereinstimmt.

14., 15. und 16. *Kalium-*, *Ammonium-* und *Natriumvanadat*, alle drei isomorph im triklinen System:

	a : b : c	bc	ac	ab
$K_2V_4O_{11} + 4H_2O$	0,9543 : 1 : 0,6382	91° 19,5′	91° 2′	92° 13,5′
$(NH_4)_2V_4O_{11} + 4H_2O$	0,9534 : 1 : 0,6377	91° 21′	90° 54′	92° 27′
$Na_2V_4O_{11} + 4H_2O$	0,90196 : 1 : 0,61024	92° 13′	94° 34′	91° 16′.

Typus der Krystalle bei Nr. 14 und 15 tafelförmig nach 010, bei Nr. 16 prismatisch nach der c-Axe, teils tafelförmig nach der Viertelspyramide (1̄11). Krystall. **22**. 29—42. 11/8. Berlin.) S.

L. Marchlewski, *Zur Existenzfähigkeit der salpetrigen Säure in wässeriger Lösung.* Vf. hat gefunden, daſs unter sorgfältigem Abschluſs der Luft bereitete L. von reinem Salpetersäureanhydrid in W. die Elektrizität leiten. Es erscheint wahrscheinlich, daſs eine Ionisierung der gebildeten salpetrigen Säure (NO_2H) in und H stattgefunden hat, und es würde daraus hervorgehen, daſs salpetrige Sä wss. Lsg. und somit überhaupt in freiem Zustande existieren kann. (Z. anorg. **5**. 88—91.) Mühl.

Hugo Lüdert, *Über hexametaphosphorsaure Salze.* Dem von Graham erhaltenen glasigen metaphosphors. Natron liegt eine S. zu Grunde, die bek jetzt als Hexametaphosphors. aufgefaſst wird. Vf. hat das Studium ihrer Salz genommen, über die bisher noch nicht viel bekannt war. Reines *Natriumsalz* man am besten durch Erhitzen von saurem pyrophosphors. Natron nach der M von V. Knorre (**92**. II. 1046) auf starke Rotglut in einem Platintiegel u. sch Abkühlen der klar gewordenen Schmelze. Es bildet ein amorphes, farbloses an der Luft zerflieſslich, bei Luftabschluſs dagegen ziemlich lange haltbar, zl. l von 30—50°. Doch tritt bei dieser Temperatur leicht Zers. ein in Pyro- und phosphors. Durch A. wird die Lsg. ölig gefällt. Die ölige Beschaffenheit Charakteristikum der meisten hexametaphosphors. Salze, doch treten einige flockiger Form auf, keines jedoch kann in krystallisierter Form erhalten Auch die flockigen, zu einem Pulver eintrocknenden Salze zeigen bei höher peratur klebrige Beschaffenheit und ballen sich, wenn sie in frisch gefälltem Z in h. W. eingetragen werden, zu Klumpen zusammen. Die Zusammengehörigk dargestellten Salze ergiebt sich einmal aus dieser Ähnlichkeit der physik Eigenschaften, dann daraus, daſs in ihnen das Verhältnis von Säure zu Ba ist, und daſs die aus ihnen freigemachte S. Eiweiſs zum Gerinnen bringt. E stimmung des Wassergehaltes bietet groſse Schwierigkeiten und wurde deshalb vernachlässigt.

Hexametaphosphorsaures Silber. Man fügte eine Lsg. des Natronsalzes unter Umrühren zu einer ungefähr 4 Äq. enthaltenden Lsg. von salpeters Flockiger, sich zusammenballender Nd., zu einem weichen, blendend weiſsen eintrocknend. Frisch gefällt ist es in W. l., getrocknet nicht, dagegen ll. in v Beim Erhitzen über 60° schm. es zu einem gelbbraunen Glase. *Das Bleisal* Ag-Salz dargestellt, ist ein flockiger, weiſser Nd., getrocknet ein weiſses Pul einem farblosen Glase schmelzend. *Das Kupfersalz* ist bei seiner groſsen L keit schwer zu erhalten. Am besten durch Vermischen einer gesättigten L von Kupferchlorid mit Na-Salzlsg. Es entsteht eine dicke, milchige Trüb sich als hellblaues Öl absetzt. Dasselbe muſs rasch von der überstehenden F keit getrennt werden, da es sich sonst wieder auflöst. Das Öl erstarrt, au gegossen, allmählich zu einem schön hellblauen Glase. Die in der Mutterla Salzes durch A. hervorgebrachte Fällung ist scheinbar ein Natriumkupferdop *Das Bariumsalz* ähnelt dem Bleisalz, doch schmilzt es erst bei starkem E zu einem Glase. Das *Calciumsalz* fällt ölig aus und erstarrt über H_2SO_4 zu durchsichtigen, harten Glase. Wl. in W., ll. in verd. SS., im Ofen getrocknet es ein weiſses Pulver, das bei starkem Erhitzen wieder zu einem durchsichtigen

schm. Das *Strontiumsalz* gleicht dem Bariumsalz. Das *Mangansalz* fällt als ölige, rosa gefärbte M. aus, zl. in W., rasch zu einem Glase eintrocknend. Das *Eisenoxydulsalz* ist wie das Cu-Salz sll. in W. und einem Überschuſs von Na-Salz. Wie das Cu-Salz erhalten, bildet es eine rotbraune ölige M. Das durch Schm. erhaltene Glas ist sehr hygroskopisch. Ein Eisenoxydsalz konnte nicht erhalten werden, bei dem Verss., es darzustellen, entstand Eisenpyrophosphat. Das *Nickelsalz* ist wie das Cu- und Fe-Salz äuſserst ll. Das *Quecksilberoxydulsalz* fällt schon aus verd. Legg. als dicker, flockiger Nd., getrocknet ein schweres graues Pulver, unl. in W., wl. in SS. Das *Quecksilberoxydsalz* konnte durch Fällen von reinem Oxydnitrat als ölige Masse erhalten werden. Bei Anwendung nicht ganz reiner Salze tritt hier, wie auch bei der Darst. anderer Salze, leicht Zers. unter Bildung von Pyrophosphaten u. Tetraphosphaten ein. Es eignet sich deshalb das aus käuflichem Phosphorsalz nach der alten GRAHAM'schen Methode erhaltene hexametaphosphorsaure Natron durchaus nicht zur Darst. der beschriebenen Salze. (Z. anorg. Ch. **5**. 15—41. 12/9. [15/7.] Berlin. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) MUHLERT.

Otto Mühlhäuser, *Über Borkarbid.* Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Borsäure mit Kohlenstoff scheinbar in folgender Weise:

$$B_2O_3 + 5C = B_2C_2 + 3CO.$$

Schwach geglühte Borsäure (100 Teile) wird mit (160 Teile) Kohlenpulver gemischt, gleichmäſsig um einen zwei Elektroden verbindenden Kohlekern gelegt und ein Strom von 350 Ampères und 50 Volt hindurchgeschickt. Unter Entwicklung von Dämpfen und Gasen findet Erweichen der Mischung statt. Nach Aufhören der Gasentwicklung schaltet man den Strom aus und läſst erkalten. Das gebildete Borbarbid findet sich in der Masse zerstreut teils in Form metallisch glänzender, schwarzer, kugeliger oder nierenförmiger Gebilde, teils als von dem beigemengten Kohlenstoff kaum zu unterscheidendes Pulver. Die Masse wird dann in einem Platintiegel $5^1/_2$ Stunden geglüht, nach dem Erkalten gepulvert, successive mit Salzs., Fluſss. u. Schwefels. ausgekocht, gut gewaschen und getrocknet. Zus. B_2C_2. Das Borkarbid ist dem Graphit äuſserlich sehr ähnlich, fühlt sich wie dieser fettig an und schwärzt die Finger metallisch glänzend. U. Mk. erscheint es schwarzbläulich, im Sonnenlicht in allen möglichen Farben spielend. Höher erhitzt, backt das Pulver zusammen und bildet eine schwammige, schmiedbare und walzbare Masse, bei sehr hoher Temperatur schmilzt es zu einer metallähnlichen Masse. Im Sauerstoff verbrennt es nur schwer, bei ziemlich niedriger Temperatur jedoch, wenn es mit Bleichromat gemischt ist. Unl. in allen Lösungsmitteln, aber zers. durch Schmelzen mit kaustischen oder kohlens. Alkalien, wobei wahrscheinlich bors. Natron und Kohle entsteht.

Von dem Gedanken ausgehend, daſs alle Oxyde der Elemente bei genügend hoher Temperatur durch Kohlenstoff im Überschuſs in Carbide übergehen, wird Vf. das Studium dieser Rkk. fortsetzen. (Z. anorg. Ch. **5**. 92—93. Chem. Lab. Univ. Chicago. Juni.) MUHLERT.

Gerhard Krüss und **Conrad Volk**, *Zur Kenntnis der Schwefelverbindungen des Thoriums.* Absicht des Vfs. war, zu erforschen, ob das Thorium auch als zweiwertiges Element auftreten könnte. Über Schwefelthorium liegen verschiedene Angaben vor von BERZELIUS, CHYDENIUS, CLEVE etc. und wurde bisher die Existenz eines schwarzen Schwefelthoriums der Formel ThS_2 als erwiesen angenommen, erhalten durch Erhitzen von aus Oxalat dargestellter Thorerde in einem mit CS_2 beladenen H-Strome. Es zeigte sich, daſs dieses Produkt durchaus kein reines Schwefelthorium, sondern stark mit Kohle verunreinigt war, und das Verhältnis von Th : S sich mehr dem 1 : 1 nähert, wobei ungewiſs bleibt, ob Oxysulfidverbb. oder Gemenge von Schwefelthorium mit unangegriffener Thorerde vorliegen. Ein reineres Produkt erhielt

Vf. durch Erhitzen von Thoriumchlorid-Chlorkali im H_2S-Strome, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgte, Auswaschen mit W., A. und CS_2. Dasselbe war von hellgelber Farbe und enthielt im Mittel 84,6% Th und 9,6% S, woraus sich das Atomverhältnis von 1 : 0,82 ergiebt. Ob hier ein Sulfür, ThS, oder ein Oxysulfid, ThOS, vorliegt, werden Vff. weiter untersuchen, jedenfalls ist die Existenz eines Sulfids ThS_2 bisher nicht festgestellt. (Z. anorg. Ch. **5**. 75—79. 18/9. [30/7.] Chem. Lab. Akad. d. Wissensch. München.) MUHLERT.

E. A. Schneider, *Über phosphorsaures Eisenoxyd.* Vf. versuchte, Eisenphosphat in kolloidaler Form zu erhalten. Dreibasisch phosphors. Calcium wurde in Eisenchlorid eingetragen, solange es von demselben aufgenommen wurde, unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade. Bei der Dialyse koagulierte jedoch das Eisenphosphat, sobald die Chlorreaktion im Aufsenwasser stark abgenommen hatte. Das ausgeschiedene Hydrogel war gallertartig, braungelb und enthielt 44,26% P_2O_5 und 55,74% Fe_2O_3. Eigentümlich verhält sich dasselbe gegen Ammoniak.

Es l. sich darin zu einer vollkommen klaren, braunen Fl. Bei der Dialyse giebt dasselbe, wenn das Aufsenwasser ammoniakalisch gehalten wird, den gröfsten Teil der Phosphors. ab. — Phosphorsaures Eisenoxyd l. in Lsg. von humuss. Ammoniak (ca. 3%ig.) in ziemlich beträchtlicher Menge. Gleichfalls l. es sich bekanntlich in Ferrisulfatlsg. Konz. Lsgg. dieser Art lassen beim Erwärmen oder beim Verdünnen mit W. fast quantitativ das Eisenphosphat wieder ausfallen. Diese Thatsachen dürften von Wichtigkeit sein für die Landwirtschaft und ein Mittel an die Hand geben, um das im Boden zurückgegangene Phosphat für die Pflanze wieder nutzbar zu machen. (Z. anorg. Ch. **5**. 84—87. 18/9. [4/8.] Chem. Lab. Chicago III.) MUHLERT.

E. D. Campbell und **P. F. Trowbridge**, *Notiz über die höheren Oxyde des Nickels.* Nickelsulfatlsgg. wurden mit Brom versetzt, durch Natriumcarbonat gefällt, ausgewaschen, mit Jodkalium behandelt und das Jod mit Thiosulfatlsg. gemessen. Es zeigte sich, dafs unter wechselnden Bedingungen sehr verschiedene Resultate erhalten wurden, dafs bei sehr schneller Ausführung der Operationen mehr Jod gefunden wurde, als der Formel Ni_2O_5 für den durch Brom und Natriumcarbonat erzeugten Nd. entspricht, dafs also nicht ausschliefslich das Oxyd Ni_2O_3, sondern auch höhere Oxydationsstufen entstehen. Die Entstehung der Verb. NiO_2 wird durch die gefundenen Zahlen nicht wahrscheinlich gemacht. Nimmt man die einzelnen Operationen langsamer vor, so tritt allmähliche Reduktion ein. Es ist also nicht möglich, auf diesem Wege zu einer mafsanalytischen Bestimmung des Nickels zu gelangen. (J. Anal. and Appl. Chm. **7**. 301—7. Juni. Univ. of Michigan.) BODLÄNDER.

E. A. Schneider, *Zur Kenntnis der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs.* Dieselbe wird folgendermafsen erhalten. Man stellt nach der MÜLLER'schen Methode (J. pr. Chem. **30**. 256) eine Legierung von Gold, Zinn u. Silber dar. Das durch Behandeln mit konz. Salpeters. bei mäfsiger Wärme daraus erhaltene Pulver wird nach sorgfältigem Auswaschen von Ammoniakflüssigkeit leicht mit prächtig rubinroter Farbe aufgenommen. Wird diese Lsg. bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs dialysiert, so erhält man eine sehr beständige Lsg. der kolloidalen Form von CASSIUS' Goldpurpur. Dieselbe wird koaguliert durch verd. SS., KCl, $HgCl_2$, $FeSO_4$ und viele andere Salze, nicht durch A., dagegen durch Ä. in alkoh. Lsg., ferner durch Erhitzen unter Druck. Ammonsulfid koaguliert erst beim Erwärmen, H_2S bewirkt Farbenumschlag ins Violette ohne Koagulation. Konz. Schwefels. koaguliert nicht. Die Lsg. enthielt in 1 l 0,58 g Au und 5,4048 g SnO_2. Durch Eindampfen auf 6% wurde eine in W. wieder klar l. Gelatine erhalten. Die zehnfach verd. Lsg. ist noch deutlich rot gefärbt und absorbiert grünes Licht, zeigt übrigens keine anormale Dispersion. „Der lösliche Goldpurpur ist ein Gemenge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure". Das Hydrosol des Goldes allein zu gewinnen, gelingt

nicht, z. B. durch Behandeln mit konz. SS. und nachfolgende Dialyse. Es wird dabei das Gold stets in koaguliertem Zustande erhalten. Die Ggw. des Zinnsäurehydrosols ist für die Existenz des Goldhydrosols notwendig. Eine Purpurlsg. kann auch leicht erhalten werden, wenn man zu einer Lsg. des Zinnsäurehydrosols Goldchlorid und irgend ein reduzierendes Mittel (z. B. Zinnchlorür) setzt. Das *Hydrosol der Zinnsäure* wird am besten erhalten, indem man sehr verd. $SnCl_4$-Lsg. in ganz schwaches Ammoniakwasser gießt und dialysiert. Zuviel Ammoniak bewirkt Nd., der sich in viel W. l. Wird H_2S in die Lsg. geleitet, so bleibt sie scheinbar unverändert, beim Erwärmen jedoch tritt Gelbfärbung ein, und auf Zusatz einiger Tropfen Salzs. scheidet sich festes Zinnsulfid als gelbe, gelatinöse M. aus. Durch Zusatz von $SnCl_2$ färbt sich die Fl. gelb; dialysiert man nun bei Abschluß der Luft, so erhält man eine neutrale Lsg. von stark reduzierenden Eigenschaften, die offenbar Sn_2O enthält. Auf Zusatz von Goldchlorid bildet sich Purpur, Ferricyankalium wird sofort reduziert. (Z. anorg. Ch. **5**. 80—83.) MUHLERT.

Wm. L. Dudley, *Die Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff und Sauerstoff auf die Platinmetalle.* Wäscht man Platinmohr oder Platinschwamm mit wss. HCl, so geht zu Anfang Platinchlorür in das Filtrat; später l. sich Platin immer dann von neuem, wenn das Metall einige Zeit der Luft ausgesetzt und wieder mit HCl befeuchtet worden ist. Auch von einem Gemenge von gasförmiger HCl und Luft oder Sauerstoff wird Platin angriffen, indem sich nach der Gleichung:

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + Cl_2$$

Chlor entwickelt. Ähnlich verhalten sich Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium u. Osmium. (Am. Ass. for the Adv. of Science, Madison Meeting. August; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 272—74.) BODLÄNDER.

Georg Buchner, *Notiz zum Quecksilberoxycyanid.* Vf. empfiehlt, den Quecksilbergehalt der im Handel vorkommenden Präparate stets zu prüfen, da zuweilen Produkte geliefert würden, welche nur 49,36% Hg enthielten. Dieser Quecksilbergehalt entspricht dem Quecksilbercyanid, während die verschiedenen Quecksilberoxycyanide, welche bekannt sind, von 82,3%—88,8% Hg enthalten sollen. (Chem.-Ztg. **17**. 1361. 20/9.) FROMM.

Edgar F. Smith und **Hermann L. Dieck**, *Ein krystallinisches, wolframsaures Chromoxyd.* Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Kaliumdichromat und Wolframsäure wurden nach dem Auswaschen mit W. eine Mischung nadelförmiger, brauner und grünlicher Krystalle erhalten. Letztere lösten sich in Königswasser und enthielten ca. 2,9% der angewandten Chrommenge. Die braunen Krystalle wurden behufs Analyse mit reinem kohlensauren Natron und Salpeter zusammengeschmolzen. Ihre Zus. entsprach der Formel $Cr_2O_3.5WO_3$. Es ist dies das erste auf pyrogenem Wege dargestellte Chromsalz der Wolframs. (Z. anorg. Ch. **5**. 13—14. 18/9. [7/7.] Univ. Pennsylvanien.) MUHLERT.

Organische Chemie.

Heinrich Goldschmidt, *Zur Kenntnis des Carvols.* (Vorläufige Mitteilung.) In Wiederaufnahme der Arbeiten über das Carvol (**87**. 490. 1040) ließ Verfasser von GUSTAV WEISS eine Unters. über Derivate desselben ausführen, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Die Angabe von Vf. und KISSER, daß aus γ-Carvoxim bei der Reduktion mit Natriumamalgam u. Essigsäure Carvylamin, $C_{10}H_{17}N$, entsteht, ist richtig. Praktischer ist es, die Reduktion durch Erwärmen (Wasserbad) einer alkoh. Lsg. des Oxims mit

Zinkstaub und etwas Essigsäure durchzuführen, wobei neben reichlich entstandenen nicht basischen Prodd. (hauptsächlich Carvol; aus der angesäuerten Masse mittels entfernt) ein Gemenge von zwei, wahrscheinlich geometrisch isomeren α- u. β-Carvylaminen (K. 98—99° bei 10 mm, wasserhelle Fl. von stark basischem Geruch; aus der stark alkal. Fl. mittels Ä. extrahiert) resultiert.

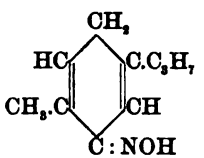
Derivate des α-Carvylamins: 1. *Benzoylderivat*, $C_{10}H_{16}(COC_6H_5)N$ (F. 168—15 farblose Nadeln, in Bzl. schwerer lösl. als die isomere Verb.). — 2. α-*Carvylphenylharnstoff*, $C_6H_5NH-CO-NH.C_{10}H_{15}$ (F. 187—191°, nicht ganz frei von d Isomeren).

Derivate des β-Carvylamins: 1. *Benzoylderivat*, $C_{10}H_{15}NH.COC_6H_5$, F. 1 Tafeln; ll. in Bzl. etc. — 2. *β-Carvylphenylharnstoff* (F. 138°, weiße Nädelchen).

Bei Anwendung des weit stärkeren Reduktionsmittels Natrium und Alkohol g die Reduktion des γ-Carvoxims weiter, und es resultiert in Übereinstimmung m WALLACH (93. I. 1020) Dihydrocarvylamin.

Je nachdem sich in dem Carvylamin mit den Komplexen $CH.NH_2$ und CH_2 die Amidogruppe und die Methylgruppe auf einer Seite oder auf entgegengesetzten Seiten der Ringebene befinden, müssen die Basen cis-Carvylamin oder cis-trans-Carvylamin entstehen, u. ist vielleicht das α-Carvylamin mit den höher schm. Derr die cis-trans-Base.

Die Unters. des *Isocarvoxims* (F. 143—144°, optisch inaktiv) ergab mit der v Vf. u. KISSER vorgeschlagenen Formel:



sowohl in bezug auf Molekulargewicht als auch V halten übereinstimmende Resultate.

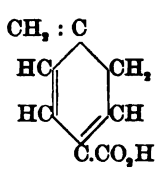
Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure er sich als Spaltungsprodd. Hydroxylamin, Carvacr ein basisches (wahrscheinlich sekundäres) Iso (F. 94°), welches Vf. *Carvolin* nennt.

Durch Zinkstaub und Essigsäure wird die al Lsg. von Isocarvoxim in der Wärme zu *Carvacrylamin*, $C_6H_3(NH_2)^1(CH_3)^4(C_3H_7)^3$ als Hauptprod. reduziert. (*Acetylcarvacrylamin*, F. 71°, und nicht 115°, wie R. L angiebt.)

In Eg.-Lsg. wird Isocarvoxim mittels Zinkstaub zu Carvacrylamin und Car reduziert, wobei letzteres wahrscheinlich das Produkt einer BECKMANN'schen U lagerung ist. Die Reduktion mit Natrium u. Alkohol führt zu Carvacrylamin, C volin u. einer hydrierten Base.

Nach STEPHAN FREUND kommt das Carvoxim auch in einer flüssigen M kation vor, wohl ein Fall von Stickstoffisomerie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 26. bis 2087. 25/9. [9/8.] Zürich. Chem.-analyt. Lab. d. Polytechn.) WACHT

Alfred Einhorn und **Richard Willstätter**, *Über hydrierte p-Toluylsäure*. Die p-Methylenmonohydrobenzoësäure:



welche nach EINHORN und Y. TAHARA (93. I. aus dem Anhydroecgoninäthylätherjodmethylat mi Natronlauge entsteht, enthält einen partiell hydri Kern, ferner eine ungesättigte Seitenkette u. eig als geeignetes Ausgangsmaterial zur Darst. der H der hydrierten p-Toluylsäure.

Durch Behandeln mit Natriumamalgam bei wöhnlicher Temperatur geht dieselbe unter Aufnahme von 4 Atomen Wasser *Tetrahydro-p-toluylsäure*, I, $C_8H_{12}O_2$ (K. 250—253°, bei gewöhnlicher Temper flüssig; in Kältemischung farblose Nadeln) über, welche ihrerseits beim Kochen Natronlauge die bei gewöhnlicher Temperatur feste isomere Tetrahydrotoluyl

II. (K. 254—260°; F. 45—47°, farblose, geruchlose Blättchen aus Wasser mittels A.) liefert.

Derivate der Tetrahydro-p-toluylsäure I: 1. *Calciumsalz*, mit $4H_2O$ (weifse Nadeln aus h. W.). — 2. *Kupfersalz*, mit $2H_2O$ (tiefblaue Täfelchen). — 3. *Methylester* (K. 210—220°, farblose Fl. von benzoësäureähnlichem Geruch. — 4. *Amid* (F. 157 bis 158°, farblose Blättchen).

Derivate der Tetrahydrotoluylsäure II: 1. *Calciumsalz* mit $4H_2O$, unterscheidet sich von der isomeren Verb. in Löslichkeit. — 2. *Methylester*, gleicht dem isomeren (s. o.). — 3. *Amid* (F. 134—135°).

Vff. hoffen, von der Tetrahydro-p-toluylsäure zur Hexahydro-p-toluylsäure zu gelangen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2009—10. 25/9. [5/8.] München. Lab. d. kgl. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Arthur T. Mason, *Darstellung von Mono-, Di- und Tribenzylamin.* Die Benzylamine entstehen leicht durch mehrtägige Einw. von NH_3 auf Benzylchlorid in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Wendet man die berechnete Menge NH_3 an, so entsteht fast ausschliefslich *Tribenzylamin*. Bei Anwendung eines grofsen Überschusses NH_3 sind *Mono-* und *Dibenzylamin* die Hauptprodukte. Zur Trennung der drei Basen wurde die Verschiedenheit der Löslichkeit ihrer Chlorhydrate in W. benutzt. Dibenzylamin ist eine farblose Fl., die ohne die geringste Zers. unter 35 mm Druck bei 188—189° sd. (London Chem. Soc. [15/6.*]; Chem. News **68**. 134. 15/6.) BODLÄNDER.

Arthur T. Mason, *Piazin-(Pyrazin-)Derivate.* II. (Vgl. **89**. I. 44. 319.) Das erste bei der Einw. von Benzyl auf Äthylendiamin entstehende Produkt ist kein eigentliches Piazin, da es durch verd. HCl leicht in seine Komponenten gespalten wird. Seine Entstehung findet nach der Gleichung statt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ CH_2.NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.CH_2 \\ C_6H_5.C:N.CH_2 \end{matrix} + 2H_2O.$$

Dieses früher als 2:3-Diphenylpiazin-(5,6)-dihydrid bezeichnete Produkt ist kein eigentliches Piazinderivat, geht aber bei Erwärmung über seinen F. in zwei eigentliche Piazinderivate über, die durch HCl nicht zerlegt werden. Das eine dieser Produkte ist isomer mit dem (5,6)-Dihydrid, enthält zwei Imidgruppen und ist eine starke Base; es ist ein (1,4)-Dihydrid der Formel $\begin{matrix} C_6H_5.C.NH.CH \\ \| \quad\quad | \\ C_6H_5.C.NH.CH \end{matrix}$. In HCl ist dasselbe all. und wird überaus leicht in das Endprodukt der Rk. durch Oxydation übergeführt. Dieses ist ein (2,3)-Diphenylpiazin der Formel $\begin{matrix} C_6H_5.C.N.CH \\ \| \quad\quad \| \\ C_6H_5.C.N.CH \end{matrix}$. Wahrscheinlich enthalten alle eigentlichen Piazine eine p-Bindung.

Durch die Einw. von Phenanthrachinon auf Äthylendiamin entstehen nur zwei Verbb., von denen keine durch HCl in die Ausgangsprodukte zerlegt wird. Sie haben die Formeln von *Phenanthrapiazin-(1,4)-dihydrid*, $\begin{matrix} C_6H_4.C.NH.CH \\ \| \quad\quad | \\ C_6H_4.C.NH.CH \end{matrix}$, und *Phenanthrapiazin*, $\begin{matrix} C_6H_4.C.N.CH \\ \| \quad\quad \| \\ C_6H_4.C.N.CH \end{matrix}$.

Analoge Verbb. wurden aus anderen Ketonen der Phenanthrenreihe (Reten- und Chrysenketone) und Äthylen- und Propylendiamin bereitet. Ihre allgemeinen Eigenschaften sind denen des Phenanthrapiazin-(1,4)-dihydrids und denen des Phenanthrapiazins ähnlich. (London Chem. Soc. [15/6.*]; Chem. News **68**. 134. 15/9.) BODL.

Arthur T. Mason und **L. A. Dryfoos**, *Piazinderivate.* III. Von dem (2,3)-Diphenylpiazin-(1,4)-dihydrid wurden Dibenzoyl- und Diacetylderivate dargestellt.

Durch die Einw. von Cyanwasserstoff auf das *(5,6)-Dihydrid* in alkoh. Lsg. entsteht ein Additionsprodukt, welches durch alkoh. Kali in Diphenylpiazin verwandelt wird; die Konstitution der Verb. wird deshalb wahrscheinlich durch die Formel ausgedrückt $\begin{matrix}C_6H_5.CH.N(CN).CH_2\\ C_6H_5.CH.N(CN).CH_2\end{matrix}$. — Zur Darst. von (2,3)-Diphenylpiazin kann man das 5,6-Dihydrid mit alkoh. Kalilauge erwärmen. Dabei entsteht in geringer Menge ein *Tetraphenylpiazin*, welches durch seine geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht abgeschieden werden kann. — Durch die Einw. von Dimethoxybenzil oder Anisil auf Äthylendiamin wurden *(2,3)-Dimethoxyphenylpiazin* und dessen (5,6)-Dihydrid dargestellt. — *(2,3)-Diphenylpiazin-(5,6)-dihydrid* giebt bei der Einw. von Cyankalium das Amid der (2,3)-Diphenylpiazincarbonsäure, u. eine analoge Verb. entsteht bei gleicher Behandlung des Dimethoxyphenylpiazindihydrids. (London Chem. Soc. [15/6.*]; Chem. New **68**. 134. 15/9.) BODLÄNDER.

Arthur T. Mason u. **L. A. Dryfoos**, *Kondensationsprodukte aus Äthylendiamin und Derivaten der Acetessigsäure.* Durch die Einw. von Methylacetessigäthylester auf Äthylendiamin entsteht der Äthyläther der Äthylen-β-amidomethylcrotonsäure:

$$CH_3.\overset{}{C}.NH.C_2H_4.NH.\overset{}{C}.CH_3$$
$$\overset{\|}{C}(C_2H_5).CO_2.C_2H_5\quad \overset{\|}{C}(C_2H_5).CO_2.C_2H_5.$$

Analoge Verbb. wurden aus Äthylacetessigsäureäthyläther und aus Acetessigsäuremethyläther erhalten. (London Chem. Soc. [15/9.*]; Chem. News **68**. 134. 15/9.) BODLÄNDER.

Heinrich Goldschmidt und **W. H. van Rietschoten**, *Über das Verhalten aromatischer Aldoxime gegen Isocyanate.* Nach GOLDSCHMIDT u. E. ZANOLI verhalten sich die isomeren Furfuraldoxime verschieden gegen Phenylisocyanat einerseits und dessen Homologe andererseits. Mit Phenylisocyanat liefern nämlich Furfursynaldoxim u. Furfurantialdoxim durchaus verschiedene Additionsprodd., während beide Furfuraldoxime mit p-Tolylcyanat und o-Tolylcyanat identische Additionsprodd. geben (**92**. II. 705). Das m-Tolylcyanat zeigt dasselbe Verhalten, und wurden ähnliche Erscheinungen auch bei den isomeren Thiophenaldoximen wahrgenommen. Die Antialdoxime, welche sich von fünfgliedrigen Ringsystemen ableiten, ändern bei der Addition der Homologen des Phenylcyanats ihre Konfiguration und liefern hierbei Derivate der Synaldoxime, wie sich aus deren Spaltung ergiebt.

Ähnlich konnten sich auch die substituierten Benzaldoxime verhalten, u. untersuchten daher Vff. die Einw. von p- und o-Tolylcyanat auf eine Anzahl aromatischer Aldoxime (p- u. o-Anisaldoxim, Cuminaldoxim etc.), wobei sich bei der Kombination p-Anisantialdoxim-p-tolylcyanat zeigte, daſs der Übergang eines Antialdoxims in das isomere Synaldoxim durch Verb. mit einem Homologen des Phenylcyanats auch in der Benzolreihe möglich ist.

Die Eigentümlichkeit des Additionsprod. von Phenylcyanat und Benzsynaldoxim, $C_6H_5CH{=}NO.CONH.C_6H_5$, beim Umkrystallisieren aus w. Ä. in eine isomere Verb. überzugehen, die gleichfalls ein Derivat des Synaldoxims ist (BECKMANN **91**. I. 70), scheint den meisten Additionsprodd. von Isocyanaten an Synaldoxime zuzukommen. Diese Art von Isomerie ist nach Vff. nicht mehr auf die Synaldoxime allein beschränkt, indem bei dem m-Nitrobenzantialdoxim $m\text{-}NO_2.C_6H_4.CH{:}HON$ sowohl bei Einw. von Phenyl-, als auch von p-Tolylcyanat je zwei Additionsprodd. entstehen (Rk. einerseits in der Kälte, andererseits bei Wasserbadtemperatur). Die anderen Antialdoxime zeigten derartige Isomeriefälle nicht mit Sicherheit.

Einzelne Resultate: a. p-Anissynaldoxim (äth. Lsg.) giebt: 1. mit *Phenylcyanat* das erste *Carbanilidoprodukt*, $\begin{matrix}p\text{-}CH_3.O.C_6H_4.CH\\ NOCONH.C_6H_5\end{matrix}$ (F. 80°, hellgelbe

Blättchen), welches beim Umkrystallisieren aus w. A. das zweite *Carbanilidoprodukt*, $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (F. 82° unter Gasentwicklung, weiße Nadeln, büschelförmig) liefert. — 2. mit o-Tolylcyanat das erste *Carbon-o-toluido-p-anissynaldoxim*, p-$CH_3O.C_6H_4$.CH:NOCO.NH.$C_6H_4.CH_3O$ (F. 81° unter Zers.; grünlich weiße Prismen), welches mit w. Ä. in das zweite *Carbo-o-toluidoprodukt*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$ (F. 98°, weiße Nädelchen), übergeht. — 3. Mit p-Tolylcyanat das erste *Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$ (F. 106° unter Gasentwicklung; wird bei 70—80° weiß; hellgelbe Prismen), welches beim Kochen mit Ä. das zweite *Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim* (F. 106° unter Zers.; farblose Nadeln) giebt.

b. p-Anisantialdoxim giebt: 1. mit Phenylcyanat nur ein *Carbanilido-p-anisantialdoxim*, p-$CH_3O.C_6H_4.CH$ / $C_6H_5.NH.COON$ (F. 103°, weiße Nadeln, Rosetten), welches sich durch Kochen der Bzl.-Lsg. nicht ändert. — 2. Mit o-Tolylcyanat nur ein *Carbo-o-toluido-p-anisantialdoxim*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$ (F. 127°, weiße, verzweigte Nädelchen). — 3. Mit p-Tolylcyanat in sehr wechselnden Mengenverhältnissen, welche von der Temperatur, der Konzentration der Lsg. und anderen noch nicht erkannten Faktoren abhängen, sowohl *Carbo-p-toluido-p-anisantialdoxim*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$ (F. 126°, weiße Säulen), als auch *Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$ (F. 106°, hellgelbe Prismen, s. o.).

c. o-Anisantialdoxim giebt: 1. mit Phenylcyanat nur das *Carbanilido-o-anisantialdoxim* (**90**. II. 654); 2. mit o-Tolylcyanat das *Carbo-o-toluido-o-anisantialdoxim*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$ (F. 106°, weiße Prismen), durch Kochen mit Bzl. nicht verändert; 3. mit p-Tolylcyanat nur *Carbo-p-toluido-o-anisantialdoxim*, $C_{16}H_{16}N_2O_3$ (F. 131°, farblose Nadeln aus h. Bzl.).

d. Das *Cuminantialdoxim* führte weder zu isomeren Carbanilidoprodd., noch zu einem Synaldoximderivat, u. es resultierten als neue Additionsprodd.: 1. *Carbanilido-cuminantialdoxim*, $C_3H_7.C_6H_4.CH{=}(C_6H_5.NHCOO)N$ (F. 89°, farblose Prismen). — 2. *Carbo-o-toluidocuminantialdoxim*, $C_3H_7.C_6H_4.CH{=}(oCH_3.C_6H_4NH.COO)N$ (F. 70°, Nädelchen). — 3. *Carbo-p-toluidocuminantialdoxim*, $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (F. 115°, weiße Täfelchen aus A.).

e. Cuminsynaldoxim giebt mit p-Tolylcyanat das erste *Carbo-p-toluido-cuminsynaldoxim*, $C_3H_7.C_6H_4.CH{=}N(OCONH.C_6H_4.CH_3p)$ (F. 113° u. Aufschäumen; bei 70—75° farblos werdend; hellgelbe Nädelchen), welches mit w. Ä. in das zweite *Carbo-p-toluidocuminsynaldoxim*, $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (F. 120°, weiße Nädelchen), übergeht.

f. Das p-Nitrobenzantialdoxim gab weder isomere Additionsprodd., noch Derivate des Synaldoxims. Dasselbe lieferte folgende Additionsprodukte: 1. Carbo-o-toluido-p-nitrobenzantialdoxim, $pNO_2\,C_6H_4.CH{=}(oCH_3.C_6H_4NH.COO)N$ (F. ca. 183°, gelbliche Nadeln, ll. in Ä., Bzl., A.). — 2. p-Toluidoverb., $C_{15}H_{13}N_3O_4$ (F. 154°, gelbliche Nädelchen).

g. Additionsprodukte des p-Nitrobenzsynaldoxims: 1. Carbo-o-toluido-p-nitrobenzsynaldoxim, $C_{15}H_{13}N_3O_4$ (F. ca. 185° unter Aufschäumen, Z. von 100° an, gelbe, rhombische Tafeln, swl. in Ä.). — 2. p-Toluidoverb., $C_{15}H_{13}N_3O_4$ (F. ca. 176° unter Aufschäumen, sintert unter 100°, hellgelbe Blättchen, swl. in Ä.).

h. m-Nitrobenzantialdoxim giebt: 1. mit Phenylcyanat bei gewöhnlicher Temperatur das erste Carbanilido-m-nitrobenzantialdoxim, $m\text{-}NO_2.C_6H_4.CH{=}(C_6H_5.NHCO.O)N$ (F. 105°, schwach gelbliche Nadeln), beim kurzen Kochen in Bzl.-Lsg. dagegen das zweite Carbanilido-m-nitrobenzantialdoxim, $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (F. 139°, gelbe Nädelchen), welches auch aus der ersten Verb. durch Kochen mit A., Bzl. entsteht. Diese Isomerie ist jedenfalls auf dieselbe noch unbekannte Ursache wie bei den entsprechenden Synaldoximen zurückzuführen. — 2. Mit p-Tolylcyanat resultiert das erste Carbo-p-toluido-m-nitrobenzantialdoxim, $C_{15}H_{13}N_3O_4$ (F. ca. 96°, nach dem

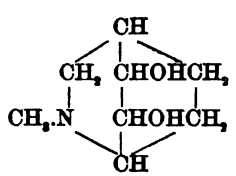
Erstarren, F. 185°, gelbe Nadeln), resp. das zweite Isomere, $C_{15}H_{13}N_3O_4$ (F. 132°, gelbe Prismen), unter obigen Bedingungen. — 3. Mit o-Tolylcyanat resultierte nur ein Carbo-o-toluido-m-nitrobenzantialdoxim, $C_{15}H_{13}N_3O_4$ (F. 138° unter Gasentwicklung, schwach gelbliche Krystalle).

i. m-Nitrobenzsynaldoxim addiert sich mit p-Tolylcyanat zu Carbo-p-toluido-m-nitrobenzsynaldoxim, $C_{15}H_{13}N_3O_4$ (F. 185°, Z. 100—103°, mkr., gelbe Nädelchen). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2087—2100. 25/9. [9/8.] Zürich. Chem. analyt. Lab. des Polytechnikums.) WACHTER.

Heinrich Goldschmidt und **W. H. van Rietschoten**, *Über die isomeren o-Nitrobenzaldoxime.* Das o-Nitrobenzantialdoxim bildet eine Ausnahme von der Regel, daſs sich orthosubstituierte Benzantialdoxime nach dem BECKMANN'schen Verfahren (Überführung in das salzsaure Salz und Zerlegung desselben durch Sodalsg.) nicht in die isomeren Synaldoxime überführen lassen. Mit Phenyl-, resp. p-Tolylisocyanat bildet o-Nitrobenzantialdoxim die Additionsprodd.: Carbanilido-o-nitrobenzantialdoxim, $o\text{-}NO_2.C_6H_4.CH{=}(C_6H_5NH.CO.O)N$ (F. 88° unscharf; fast weiſse Kryställchen), resp. Carbo-p-toluido-o-nitrobenzantialdoxim, $C_{15}H_{13}N_3O_4$ (F. 139°, fast weiſse Nädelchen). Beim Einleiten von HCl-Gas in eine äther. Lsg. des o-Nitrobenzantialdoxims scheidet sich das salzsaure Salz (F. 87°) aus, welches mittels Sodalsg. in ein Gemenge (F. ca. 83°, fast weiſs) der beiden isomeren Aldoxime zerlegt wird. Die Trennung geschieht mittels w. Bzl., und wird das in kleinerer Menge vorhandene o-Nitrobenzsynaldoxim, $C_7H_6N_2O_3$ (F. 136°, farblose Säulen) aus den sich zuerst abscheidenden Teilen erhalten. Mit Phenyl-, resp. p-Tolylisocyanat scheidet die äther. Lösung des o-Nitrobenzsynaldoxims sofort Carbanilido-o-nitrobenzsynaldoxim, $o\text{-}NO_2.C_6H_4.CH{=}N(O.CONH.C_6H_5$ (F. 91° unter Gasentwicklung, gelbe Prismen, swl. in Ä.), resp. Carbo-p-toluido-o-nitrobenzsynaldoxim, $o\text{-}NO_2.C_6H_4.CH{=}N(O.CONH.C_6H_4.CH_3p)$ (F. 93° unter Zers., gelbe, zugespitzte Prismen) ab.

Bei der direkten Methylierung des o-Nitrobenzsynaldoxims in der Kälte mittels holzgeistiger Lsg. von Natriummethylat und CH_3J resultiert als Hauptprodukt der *N-Methyläther*, $o\text{-}NO_2.C_6H_4.CH.N.CH_3$ (O), (F. 92°, gelbe Säulen aus sd. Ä.), als Nebenprod. der *O-Methyläther*, $o\text{-}NO_2.C_6H_4.CH{=}N.OCH_3$ (farbloses, dünnflüssiges Öl). Letzterer wird leicht in den O-Methyläther des o-Nitrobenzantialdoxims $o\text{-}NO_2.C_6H_4.CH{=}(CH_3O)N$ (GABRIEL) übergeführt und wird am besten von dem Silbersalz des Synaldoxims aus gewonnen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2100—3. 25/9. [9/8.] Zürich. Chem.-anal. Lab. d. Polytechn.) WACHTER.

Alfred Einhorn und **Louis Fischer**, *Über Dihydroxytropidin.* Wie man aus dem Anhydroecgonin (Carbonsäure des Tropidins) mittels $KMnO_4$ das Dihydroxyanhydroecgonin (EINHORN u. RASSOW) erhält, so resultiert auch bei Zusatz (tropfenweise) von Kaliumpermanganat (8,5 g; 1%ige wss. Lsg.) zu Tropidin (5 g; wss. Lsg. von 0° mit etwas Soda versetzt) *Dihydroxytropidin*:



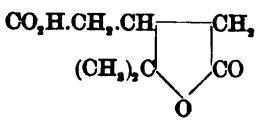
(F. 105°, kompakte, groſse Krystalle, resp. oft zunächst farbloses Öl aus Ä.). Die Reaktionsmasse wird zunächst von ausgeschiedenem MnO_2 befreit, dann das unangegriffene Tropidin mit Wasserdämpfen abdestilliert, der rotbraune Rückstand mit Stangenkali gesättigt und mit Ä. extrahiert. Derivat; *Golddoppelsalz*, $C_8H_{15}NO_2.HCl.AuCl_3$ (F. 235° unter Zers., schwefelgelbe Blättchen aus W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2008. 25/9. [5/8.] München. Lab. d. k. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

J. Calvert, *Darstellung von Morphinsulfat.* Das Rohopium wird mit Wasser

erschöpft, aus der Lsg. wird durch ein Alkali das Morphin gefällt, dieses in verd. H_2SO_4 gelöst, durch Knochenkohle filtriert und durch Eindampfen und Abkühlen zur Krystallisation gebracht. Beim Trocknen der Krystallmasse dringt die fremde Farbstoffe enthaltende Mutterlauge an die Oberfläche der Stücke, die dadurch dunkel gefärbt werden. Durch Abschneiden der äufseren Kruste erhält man ein rein weifses Präparat. (American Druggist; J. anal. and applied Ch. **7**. 331—33. Juni.) BODL.

S. B. Schryver, *Untersuchungen über die Oxydationsprodukte des Terpentins.* Bei der Oxydation von Terpentin mit Chromsäuregemisch entsteht aufser Terebin- u. Terpenylsäure eine *dritte Säure*, die die Zus. $C_9H_{14}O_6$ der Camphoronsäure besitzt, sich aber von dieser durch die Leitfähigkeit (0,0102, statt 0,0175) unterscheidet. Sie ist in der Mutterlauge der anderen Säuren enthalten und wird daraus mittels eines unl. Bleisalzes abgeschieden. Die rohe Säure schm. bei 125—160° und nach wiederholter Umkrystallisierung aus HNO_3 bei 135—137°.

Um die *Konstitution der Terpenylsäure* aufzuklären, wurden Verss. zur Synthese verschiedener Heptalaktone angestellt. Hierbei stellte sich heraus, dafs das aus *Methylisopropylmilchsäure* der Formel $C_3H_7C(CH_3)OH.CH_2.CO_2H$ dargestellte Lakton identisch ist mit dem aus *Terakrylsäure* bereiteten. — Bei der Reduktion von Terpenylsäure mit Jodwasserstoff wurde eine Säure erhalten, die mit *β-Isopropylglutarsäure* identisch ist. Letztere wurde durch Kondensation von Isobutylaldehyd mit Malonsäureäthyläther, Kombination des Prod. mit Natriummalonsäureäthyläther u. Verseifung des entstandenen Tetraäthyläthers erhalten. Daraus folgt für die Terpenylsäure die nebenstehende Konstitution. (London Chem. Soc. [15/6.*]; Chem. News **68**. 134—35. 15/9.) BODLÄNDER.



H. Scholl, *Bakteriologische und chemische Studien über das Hühnereiweifs.* Sowohl das Globulin, als das Albumin des Hühnerweifses besitzen stark bakteriocide Eigenschaften, wenn man dieselben mit verd. Kalilauge behandelt, wie dies EMMERICH, TSUBOI u. STEINMETZ (**93**. I. 55) mit Blutserum thaten. Vf. studierte die bei Behandlung mit Kalilauge vor sich gehenden Prozesse nach der chemischen Richtung. Zunächst stellte er fest, dafs das normale frische Hühnereiweifs gebundene, auf Zusatz von Säure schon in der Kälte frei werdende CO_2 besitzt, welche zum geringsten Teile als Monocarbonat, zu weit aus dem gröfsten als Dicarbonat vorhanden ist. Bei der Erwärmung auf 60° entweicht aus dem Eiweifs ein Teil der Kohlensäure, während das Eiweifs selbst ganz allmählich gerinnt. Der Ausdruck „Gerinnungstemperatur" kann nicht in Parallele gestellt werden mit K, F, E etc., da eine bestimmte Temperatur, bei welcher die Gerinnung eintritt, genau und ohne weiteres nicht angegeben werden kann, wenn man nicht einen Zeitpunkt feststellt, bis zu welchem bei einer bestimmten Temperatur eine völlige Gerinnung eingetreten sein mufs. Die Gerinnung des Hühnereiweifses steht im engsten Zusammenhange mit der CO_2-Abspaltung u. kann so gedacht werden, dafs unter Zugrundelegung der Formel für das Hühnereiweifs Alkali —O—CO—O-Eiweifs zwei Mol. zusammentreten zur Bildung von geronnenem Eiweifs von der Formel $[Eiweifs]_2O$. Zugleich wird Alkalimonocarbonat gebildet und CO_2 entweicht. Aus nicht koagulierbarem Alkalialbuminat gelingt es, durch einfaches Einleiten von CO_2 wieder normales, gerinnbares Eiweifs zu erhalten.

Verfasser nimmt im normalen Eiweifs Atomgruppen an, die bakterienvernichtende Wirkung zeigen, analog der Thatsache, dafs Verbb. mit gewissen Atomgruppen Desinficientia sind. Beim Erhitzen tritt unter CO_2-Abspaltung eine Umlagerung dieser wirksamen Gruppen ein, die bei Behandlung mit Kali wieder regeneriert werden. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband.] 535—51. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Gustav Wendt, *Der Chemismus im lebenden Protoplasma.* Vf. versteht unter der Chemie des Organismus die spezifischen individuellen Kapillarreaktionen im Protoplasma. Auch eine Reihe von anderen sonst nicht recht erklärlichen Rkk. kann durch Kapillaritätattraktion ihre Erklärung finden, und namentlich können die sogen. Kondensationen zum Vergleich mit den individuellen Organismusreaktionen herangezogen werden. Bei allen derartigen chemischen Umsetzungen handelt es sich um Vorgänge, die durch Kapillaritätskräfte, bezw. durch bestimmte kolligative Eigenschaften (nach OSTWALD's Bezeichnung) der betreffenden Stoffe in ihre besonderen Wege geleitet werden. Bezüglich der kondensierenden Wirkungen von Körpern wie Aluminiumchlorid, Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid etc. wurde bereits in einer früheren Mitteilung des Vfs. auf die besonderen starken Kräfte in den kapillaren Räumen, wo aufserdem ein teilweiser Ausschluſs der chemischen Massenwirkung unzweifelhaft stattfindet, hingewiesen. Auch in der konz. Schwefelsäure müssen bei Kondensationswrkg. besondere Kapillaritätswrkgn. zur Geltung gelangen. Die Moleküle der Schwefels. müssen ungewöhnlich weit von einander entfernt angenommen werden, so daſs kapillare Räume entstehen, in welche andere Moleküle eintreten, worauf nun spezielle Kapillaritätskräfte in ihre Rechte eintreten. Diese Anschauungen werden dann vom Vf. auch auf geformte und nicht geformte Fermente ausgedehnt. Der Unterschied zwischen dem tierischen und pflanzlichen Protoplasma besteht darin, daſs das Phytoplasma kondensiert, das Zooplasma spaltet, ein zweiter innerer Unterschied besteht darin, daſs die Pflanze Gebrauch macht von kapillaren Saugreaktionen, das Tier von kapillaren Druckreaktionen.

Vf. läſst nun eine Auseinandersetzung seiner neuen Theorie mit den heutigen Anschauungen folgen. LIEBREICH's Verss. über den toten Raum stehen mit Vfs. Arbeit allein in dem Zusammenhange, daſs das thatsächliche Allgemeinresultat jener Verss. im groſsen und ganzen im Einklang mit der neuen Theorie sich befindet. Aus neuester Zeit schlagen in dieses Gebiet von der Einw. der Kapillaritätsattraktion auf die chemische Affinität Unterss. von EMIL FISCHER und SCHMIDTNER, ferner von MALFATTI. Die neue Theorie von den Kapillarreaktionen im Protoplasma hat mit den theoretischen Darlegungen von LIEBREICH ebensowenig Gemeinschaft, wie mit PFLÜGER's Selbstzersetzung. Auch die alte Theorie von den Micellen oder den Tagmen und Kontagmen dürfte wohl demnächst ernstlich ins Wanken kommen, wie Vf. durch eine längere Besprechung der Micellartheorie darthut.

Nach unserer heutigen Kenntnis vom Phytoplasma ist es im ganzen und groſsen möglich, die neue Theorie von der individuellen Kapillarreaktion im Protoplasma wahrscheinlich zu machen, und den Beweis für das stete Vorhandensein der zur Rk. nötigen feinsten Kapillaren zu erbringen. Wenn aber bei jedem Phytoplasma feinste Kapillaren in Menge sich vorfinden, so dürfte es einleuchten, daſs diesen Kapillaren in ihrer spezifischen Anordnung auch eine bestimmte und wichtige Funktion zufällt. (Jena. Ztschrift. **28**. 53—75. 11/9.) SACHSSE.

E. Winterstein, *Pilzcellulose.* Bei der Darstellung von Pilzcellulose aus Boletus edulis, Polyporus officinalis u. Agaricus campestris erhielt Vf. Präparate mit ca. 4,0%, im besten Falle mit 2,6% N. Dieser N konnte nicht von beigemengtem Eiweiſs oder Nucleïn herrühren, da diese Stoffe durch die vorausgegangene energische Behandlung mit Kalilauge und F. SCHULZE'schem Reagens zerstört oder gelöst sein muſsten. Es bleiben also nur die Annahmen übrig, daſs entweder die Substanz aus einem Gemenge von Cellulose und einem N-haltigen inkrustierenden Stoff bestand, oder daſs eine im Verhalten der Cellulose ähnliche Substanz vorliegt, die aber

N-haltig ist. Bei der Hydrolyse der Pilzcellulose wurden glykosehaltige Sirupe erhalten. Die Ausbeute an Cellulose betrug höchstens 10%. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **11**. 441—45. 29/8. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

W. Saposchnikoff, *Die Grenzen der Anhäufung von Kohlehydraten in den Blättern.* Vf. hat seine früheren Verss. über diesen Gegenstand (**92**. I. 320) fortgesetzt. Es wurde die Anhäufung in gewöhnlicher Atmosphäre und in CO_2-reicher Atmosphäre bestimmt. Abgeschnittene Weinrebenblätter wurden einige Tage im Sonnenlichte gehalten und dann nach der Blatthälftenmethode auf ihre Fähigkeit, Kohlehydrate zu bilden, untersucht. Mit ihren Stielen standen die Blätter in Nährsalzlsg., um normale Ernährungsbedingungen herzustellen. Nach 6—8 Tagen guter Beleuchtung waren die Blätter in gewöhnlicher Atmosphäre bis zur Maximalgrenze gesättigt, und die Fähigkeit zur weiteren Assimilation war gänzlich geschwunden, obgleich die Blätter noch ein ganz gesundes Aussehen hatten. Als Maximalgrenze ergaben sich folgende Werte: I Stärke u. Zucker pro 1 qm Blattfläche in Grammen und II dieselben in Prozenten der Trockensubstanz:

	I	II
Vitis vinifera nach 6 Tagen	19,700 g	29,7%
Vitis vinifera nach 7 Tagen	16,370 g	23,0%
Vitis Labrusca nach 8 Tagen	17,410 g	26,0%

Die Resultate sind also annähernd dieselben, wie bei der ersten Arbeit.

Die Schnelligkeit der Assimilation ist in CO_2-reicher Luft viel stärker, als in gewöhnlicher Atmosphäre. Es wurden bei einem Parallelversuche in gewöhnlicher Atmosphäre I und in einer Atmosphäre mit 22,9% CO_2 II pro 1 qm Blattfläche gebildet in 5½ Stunden:

I	II
2,208 g	9,820 g

oder pro Stunde 0,401 g und 1,785 g Kohlehydrate. Hiernach ist es verständlich, dafs in CO_2-reicher Atmosphäre die Maximalgrenze viel schneller eintritt. Sie liegt aber auch höher wie im Freien, wie folgende Zahlen zeigen, bei denen I und II die gleiche Bedeutung wie oben haben:

	I	II
Vitis vinifera nach 2 Tagen	26,133 g	30%
Vitis vinifera nach 3 Tagen	29,800 g	35%
Vitis Labrusca nach 2 Tagen	24,553 g	31%

(Ber. Dtsch. botan. Ges. **11**. 391—93. 29/8.) SACHSSE.

Edward H. Rennie, *Die Farbstoffe von Drosera Whittakeri.* Die beiden früher (1887) beschriebenen Farbstoffe wurden einer sorgfältigeren Reinigung und Trennung unterworfen, und folgende vorläufige Ergebnisse wurden erhalten. Die weniger l. Substanz hat nach Analyse u. kryoskopischer Unters. die Formel $C_{11}H_8O_5$. Sie bildet ein Triacetylderivat, welches bei 153—154° schmilzt, aber meist in Form einer bei 137—138° schmelzenden Molekularverb. $C_{11}H_5O_5(C_2H_3O)_3 + C_2H_4O_2$ erhalten wird. Die Krystallessigsäure entweicht vollständig bei 120—130°. Beim Kochen des Körpers $C_{11}H_8O_5$ mit Sodalsg. entweicht CO_2, u. es entsteht das Natriumderivat $C_{11}H_7O_5Na.2H_2O$, welches sich mit Chlorcalcium unter Bildung der Verb. $(C_{11}H_7O_5)_2Ca.3H_2O$ umsetzt. Behandelt man das Natriumderivat mit etwas reiner konz. Natronlauge, so entstehen grünschimmernde Krystalle der Verb. $C_{11}H_6O_5Na_2.H_2O$. Bei der Oxydation der Substanz $C_{11}H_8O_5$ durch Dichromatmischung entsteht nur Essigsäure, durch HNO_3 nur Oxalsäure. Das Reduktionsprod. $C_{11}H_{10}O_5$ giebt ein noch nicht näher untersuchtes, bei 204—205° schm. Acetylderivat.

Die leichter l. Substanz $C_{11}H_8O_4$ wurde mittels Acetylierung von den anhaftenden Mengen des Stoffes $C_{11}H_8O_5$ getrennt; die Substanz hat F. 174—175°, giebt ein bei 109—110° schm. Diacetylderivat, $C_{11}H_8O_4(C_2H_3O)_2$ und wird durch Oxydation mit überschüssigem Dichromatgemisch in Essigsäure übergeführt. Mäfsigt man aber die Oxydation durch Verdünnung mit W. und Tetrachlorkohlenstoff und Vermeidung eines Überschusses des Oxydationsmittels, so bleibt ein Teil der Substanz $C_{11}H_8O_4$ anscheinend unverändert; nur ist F. von 174—175° auf 178° gestiegen u. die Farbe ist statt rot, gelb. Es scheint, dafs dem leichter l. Farbstoff hartnäckig etwas von der schwerer l. Substanz $C_{11}H_8O_5$ anhaftet, die aber leichter oxydiert und dadurch entfernt werden kann. Die bisherigen Ergebnisse bestätigen die früher gemachte Angabe, dafs beide Farbstoffe Hydroxyderivate eines Methylnaphtachinons sind. (J. Chem. Soc. London **63**. 1083—89. Sept. Adelaide.) BODLÄNDER.

W. Prausnitz, *Über die Ausnutzung gemischter Kost bei Aufnahme verschiedener Brotsorten.* Giebt man zu einer gemischten Kost, wie sie gewöhnlich genossen wird, verschiedene Brotsorten, so ist die sogen. „Ausnutzung" der gesamten Nahrung eine ungleiche, von der Art des genossenen Brotes abhängige. Die beste Ausnützung findet man bei Weizenbrot, die schlechteste bei Roggenbrot, Brot aus gleichen Teilen Weizen und Roggen steht in der Mitte. Die Ausnützung hängt nicht blofs von der Art des Getreides ab, sondern auch von dem Vermahlungsgrad; je feiner das Mehl, desto besser ist jene. Der bei Genufs einer gemischten Kost gebildete Kot stammt gröfstenteils von den Darmsäften her, aber nicht von unresorbierten Nahrungsteilen. Das Wort „Ausnützung" veranlafst eine falsche Vorstellung der thatsächlich vorhandenen Verhältnisse; es erscheint richtiger, „von mehr oder weniger kotbildenden" statt von „schlecht oder gut ausnutzbaren" Nahrungsmitteln zu sprechen. Die Herstellung des Kommisbrotes (Deutsches Soldatenbrot) entspricht nicht den Anforderungen, welche man auf Grund unserer heutigen Kenntnisse vom Verhalten des Brotes im menschlichen Organismus stellen sollte. Zur Ernährung der Soldaten eignet sich Brot aus einem Gemisch mittelfein gemahlenen Weizen- und Roggenmehles. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband.] 626—46. Physiol. Inst. München.) PROSK.

H. Bertin-Sans u. **J. Moitessier**, *Verbindung der Eiweifskörper mit Hämatinen.* Vff. haben kürzlich (S. 96) ein Verfahren angegeben, um mittels Hämatin u. einer aus Rindsblut dargestellten Eiweifssubstanz Legg. zu erhalten, deren Spektrum alle Eigenschaften des Hämoglobins erkennen liefs. Vff. haben dieses Verf. auch auf das Blut anderer Tiere angewandt und dieselben Resultate erhalten. Sie versuchten auch, das Hämatin des einen Tieres mit der Eiweifssubstanz aus dem Blute eines anderen Tieres zu verbinden. Legg. mit den Spektralreaktionen des Hämoglobins liefsen sich erhalten durch Verb. des Hämatins des Ochsen mit der Eiweifssubstanz aus dem Blute von Hammeln oder Hühnern, oder umgekehrt durch Verb. der Eiweifssubstanz aus Ochsenblut mit dem Hämatin von Hammeln oder Hühnern. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 721. 5/9.) SACHSSE.

H. Bertins-Sans und **J. Moitessier**, *Verdrängung des Kohlenoxyds im Carboxyhämoglobin durch Sauerstoff.* Das CO, das den O im Oxyhämoglobin verdrängt, um Carboxyhämoglobin zu bilden, kann seinerseits aus dieser Verb. wieder durch O verdrängt werden. Durch Spektralbeobachtungen und durch die Einw. von Schwefelammonium kann man diese Verdrängung erst darthun, wenn sie schon weit vorgeschritten ist, also nach längerer Zeit. Das viel schnellere Verf., das Vff. vorgeschlagen, beruht auf folgender Thatsache. Bei Gegenwart von Natron und eines Reduktionsmittels giebt Oxyhämoglobin sehr schnell Hämochromogen, während das Spektrum des Carboxyhämoglobins lange Zeit unverändert bleibt. Sobald also durch die Einw. der Luft auf das Carboxyhämoglobin etwas Oxyhämoglobin entstanden ist, sieht man durch das Natron und das Reduktionsmittel das Spektrum des Hämochromogens

erscheinen, das sich durch die Intensität eines seiner Absorptionsbänder deutlich von dem nicht umgewandelten Carboxyhämoglobin unterscheidet.

Zur Ausführung bringt man in 50 ccm W. 10—12 Tropfen Blut, das mit CO gesättigt ist. Durch 10 ccm dieser Lsg. läßt man 2—4 Minuten lang einen kräftigen Luftstrom streichen und setzt dann Natronlauge u. etwas Schwefelammonium hinzu. Man kann dann sofort das Spektrum des Hämochromogens beobachten, das sich von dem viel schwächeren Spektrum des noch unzersetzten Carboxyhämoglobins sehr deutlich abhebt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3.] **9**. 722. 5/9.) SACHSSE.

Oskar Loew, *Ein natürliches System der Giftwirkungen.* Referiert von F. A. FLÜCKIGER. Als Grundgedanke des vom Vf. vorgeschlagenen Systems zieht sich durch das Werk die Anschauung, daſs das lebende Protoplasma ein aus labilem Material aufgebauter, labiler Stoff sei. Seine aktiven Moleküle oder Micellen sind im Gleichgewichte; dieses wird aber bei der Veränderung des chemischen Charakters aufgehoben, und das Eiweiſs des lebenden Protoplasmas geht in einen stabilen Stoff, in inerte M., aus. Das Verhalten der verschiedenen Organismen gegen das gleiche Gift wird vorzugsweise durch die ungleiche Widerstandsfähigkeit des Protoplasmas bedingt; die physiologische Einteilung der Gifte ist demnach die allein richtige. Dazu kommt, daſs das labile Eiweiſs der verschiedenen Organismen mehreren, vermutlich sogar zahlreichen stereoisomeren Formen angehört. So mögen Unterschiede im Aufbau selbst, wie in dem Grade der Labilität, im Wassergehalte u. s. f., ferner wechselnde Einschlüsse oder Begleiter die Eigentümlichkeiten im Verhalten der Eiweiſsarten des Protoplasmas, namentlich ihre Widerstandsfähigkeit, bedingen. Wasserarme Gebilde, wie die Sporen und Samen, vertragen höhere Hitzegrade, als wasserreiche. Noch mannigfaltiger werden sich wahrscheinlich die Wirkungen sehr weitgehender Abkühlung erweisen.

Die Gifte lassen sich einteilen in solche von ganz allgemeiner Wirkung, welche bei mäſsiger Konzentration für alle lebenden Wesen tödlich sind, und zweitens in solche, die einigen Klassen von Organismen nicht schaden. Die „allgemeinen Gifte“ verändern den chemischen Charakter des aktiven Proteïns, auf dem das lebende Protoplasma aufgebaut ist; es reicht hin, daſs die äuſserste Schicht einiger Protoplasten angegriffen werde, um durch Umlagerungen im aktiven Eiweiſs Strukturlsg. (Kontraktion) des gesamten Plasmas, also das Absterben, herbeizuführen. Die allgemeinen Gifte zerfallen: 1. in Oxydationsgifte: Cl, Br, J, O_3, H_2O_2, Chromate, Permanganat. — H_3AsO_4 wirkt nur da giftig, wo sie in As_2O_3 übergeht. — 2. Die katalytischen Gifte wie Alkyle, Alkohole, Äther und andere Anaesthetika, KW-stoffe, CS_2, leichtflüchtige C-Verbb., ohne bedeutende chemische Energie u. ohne die Eigenschaften von Basen und Säuren. — 3. Durch Salzbildung wirkende Gifte, beruhend auf Verbindungen des Proteïns der lebenden Protoplasten mit Basen oder Säuren. — 4. Substituierende Gifte, wozu Stoffe gehören, welche noch bei groſser Verdünnung in Aldehyd- oder Amidgruppen eingreifen. Hier werden das Diamid, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Phenole, CNH, H_2S, Sulfite, NH_3 besprochen, desgleichen die Wirkungen des Piperidins, Pyridins, Coniins, Anilins, Acetanilids u. dgl. m.

Zu den „speziellen Giften“ gehören die Toxalbumine, Antitoxine, Enzyme und giftige Basen, wobei speziell der Übergang des Cholins in das giftige Neurin u. in das noch giftigere Acetenyltrimethylammoniumhydroxyd in Betracht gezogen wird. — Die indirekt wirkenden Gifte äuſsern ihre Schädlichkeit z. B. durch Störungen in der Atmung: CO, CO_2, Sulfite, Thiosulfate, Nickelkohlenoxyd. Zu der Klasse der indirekt wirkenden Gifte gehören KJ, NaJ, Nitrite, Nitro-, Nitrosoverbb., die Ba-, Mg-Salze, Oxalsäure, Oxalate, die Phosphorverbb. u. a. m.

Als Schluſssätze werden die folgenden aufgestellt: 1. Die Giftigkeit eines Mol. wird durch Eintritt von COOH oder der Sulfogruppe abgeschwächt. — 2. Eintritt

von Cl-Atomen steigert den Giftcharakter bei den katalytischen Giften. — 3. Durch Eintritt von (OH) wird bei den katalytischen Giften aus der Klasse der Methanderivate die Giftigkeit abgeschwächt, bei den substituierenden Giften (durch Phenolhydroxyle) hingegen verstärkt. — 4. Die Giftigkeit einer Substanz nimmt zu durch jene Einflüsse, welche die Reagierfähigkeit gegenüber Aldehyden und Amidogruppen steigern. Wird z. B. NH_2 oder NH im Mol. der giftigen Substanz beweglicher und labiler, so zeigt sich die Giftigkeit der Verb. verstärkt; ebenso wenn tertiär gebundener N dadurch gelockert wird, daſs er nach Zufuhr von H_2 oder infolge von Umlagerung nur noch sekundär gebunden bleibt. — 5. Die Gruppe NO_2 verstärkt den Giftcharakter, doch tritt dieses weniger hervor, wenn die Gruppen COOH oder SO_3 im Mol. vorhanden sind, oder wenn die Giftsubstanz sich auf dem Wege durch den Organismus mit negativen Komplexen verbinden kann. — 6. Körper mit doppelter Bindung sind giftiger, als die entsprechenden gesättigten Substanzen. (München 1893. Wolff und Luneburg VI. u. 136 S.; Apoth.-Ztg. **8**. 408—10. 415—17.) Prosk.

H. Buchner, *Über Bakteriengifte u. Gegengifte.* Vf. hebt hier die schon öfter von ihm erwähnten Analogien zwischen Alexinen u. Enzymen (S. 544) hervor. Die Toxalbumine wirken auf den Tierorganismus anders als gewöhnliche Gifte; so z. B. tritt auch bei Anwendung gröſster Dosen von Tetanusgift die Rk. nie vor Ablauf von 8 Stunden ein. Über die Wirkung der ihrer Natur nach noch gänzlich unbekannten Antitoxine gegenüber den Toxalbuminen hat Vf. einige Verss. angestellt, wozu er ebenfalls Tetanus benutzte. Behufs genauer Dosierung fällte er das Toxalbumin aus steril filtrierten Kulturen mit Natriumammoniumsulfat, das Antitoxin durch dasselbe Mittel aus Blutserum eines immunisierten Kaninchens. Durch Mischen beider Ndd. in bestimmten Verhältnissen und Injektion der Mischung wurde bei Mäusen keine Intoxikation hervorgerufen. Wird die Injektion bei dem nämlichen Thiere wiederholt, so wird letzteres immun, indem der Tierkörper das Toxin vernichtet; das Antitoxin häuft sich im Organismus allmählich an u. erzeugt die Immunität. Die beiden Stoffe wirken also nicht direkt auf einander ein, weder im Glase, noch im Organismus, sondern die Wirkung wird nur vom Organismus derart vermittelt, daſs beide die Gewebe, die Zellterritorien in entgegengesetztem Sinne beeinflussen. Die Angaben von Brieger, Kitasato und Wassermann (**92**. I. 996), daſs in der Thymusdrüse giftzerstörende Substanzen enthalten sind, konnte Vf. nicht bestätigen. Zur Immunisierung gehört nicht allein das Antitoxin, es gehört dazu auch eine reaktive Thätigkeit der Zellen. Das Antitoxin ist ein Bakterienproteïn u. dem Toxalbumin verwandt. Für die Praxis handelt es sich darum, das Antitoxin möglichst rein und giftfrei darzustellen; der Weg, die Kultur durch das Tier zu schicken und das Antitoxin als Blutserum darzustellen, ist also nicht nötig. (Münchn. med. Wchschr. 1893 Nr. 24. 449; Centr.-Bl. f. Physiol. **31**. 565—66. [7/6.*]; Vortrag im ärztl. Verein München.)
Proskauer.

S. Fubini und **P. Pierini**, *Absorption durch die Haut.* Vff. beweisen durch ihre Verss., daſs in W. gelöste Substanzen durch die gesunde Haut von Menschen und Tieren nicht eindringen können. (Annali Chim. Farm. **18**. 73—81. August.)
Sachsse.

A. G. Bloxam, *Die physiologische Wirkung des Natriumfluorids.* NaF eignet sich zur Konservierung von Fleisch und Fischen. Sprotten und Salm zeigten in einer $2^1/_2$%igen NaF-Lsg. bei 16—35° erst nach 14 Tagen Anzeichen der Zers., in einer 5%ig. Lsg. waren dieselben noch nach 6 Monaten frisch. Als Vf. gebackenen Salm, der 2 Monate alt und mit $5^1/_2$ g NaF konserviert war, genoſs, trat sofort starke Speichelabsonderung ein, worauf schnell Erbrechen und Durchfall folgten. Später wurde die Blutzirkulation auſserordentlich schwach. Ptomaïnvergiftung war auszuschlieſsen; denn nach Einnahme von 1 g NaF zu dem üblichen Mittagessen wurden

bei einer anderen Person ähnliche Erscheinungen: völlig gehemmte Verdauung und Speichelfluſs, beobachtet. Da NaF zum Weichmachen von W. und als Antiseptikum für Brauereien empfohlen wird, so ist auf die schädliche Wirkung desselben zu achten. (Chem.-Ztg. **17**. 1244.) HEFELMANN.

J. S. Meulenhoff, *Über einige Oxyäthyl- und Vinylverbindungen.* Ein schönes Beispiel dafür, wie durch Einführung gewisser Gruppen in chemische Verbb. die physiologischen Wirkungen derselben verändert werden, liefern 3 vom Trimethylamin abgeleitete Basen nämlich:

$(CH_3)_3N<\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\OH\end{matrix}$ *Cholin*

$(CH_3)_3N<\begin{matrix}CH_2CH(OH)_2\\OH\end{matrix}$ *Muscarin*

$(CH_3)_3N<\begin{matrix}CH{=}CH_2\\OH\end{matrix}$ *Neurin*

Ersteres ist fast ungiftig, durch Einführung einer zweiten OH-Gruppe entsteht aus ihm das stark giftige Muscarin, der wirksame Bestandteil des Fliegenschwammes, durch Abspaltung von W. und Bildung der Vinylgruppe entsteht aus ihm andererseits das dem Muscarin in seiner giftigen Wirkung sehr ähnliche Neurin, welches von BRIEGER unter den Ptomaïnen von verfaulendem Fleisch gefunden wurde. Ein ähnliches Verhältnis der physiologischen Wirkung fand COPPOLA (Gaz. chim. ital. **15**. 330) bei Oxäthyl-, Dioxäthyl- und Vinylpyridin. Auch hier ist die Oxäthylverb. am ungiftigsten. Keine der drei Verbb. jedoch besitzt einen Einfluſs auf die sekretorischen Nerven, wie sie den drei ersterwähnten Basen gemeinsam ist. Es scheint daher diese Eigenschaft von dem Trimethylaminrest abhängig zu sein.

Vf. hat nun begonnen, den Einfluſs, welchen der Eintritt von Oxäthyl- u. Vinylgruppen ausübt, beim Strychnin und Brucin zu studieren. Von diesen Verbb. sind bereits bekannt *Vinylstrychnin* (MÉNÉTRIES, **62**. 145), *Oxäthylstrychnin* (MESSEL, **71**. 132) und *Vinylbrucin* (SCHAD, **61**. 908). Neu dargestellt wurde vom Vf das *Oxyäthylbrucin*, dagegen gelang es ihm bisher nicht, die Dioxäthylverbb. beider Basen nach der Methode von Berlinerblau (Einw. von Chloracetal, Ber. deutsch. chem. Ges. **17**. 1139) zu erhalten.

A. *Derivate des Brucins.* 1. *Oxyäthylbrucinverbindungen.* Durch Einwirkung von Glykolchlorhydrin im Überschuſs auf Brucin bei gewöhnlicher Temperatur erhielt Vf. das Chlorid des Oxyäthylbrucins von der Zus. $C_{23}H_{26}NO_4.N<\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\Cl\end{matrix}$. Aus h. W. umkrystallisiert farblose, säulenförmige Krystalle, geruchlos und von bitterem Geschmack, F. 185°, bei höherer Temperatur Zers., nicht sublimierbar, l. in ca. 8 Tln. W., 100 Tln. A. von 96%, 200 Tln. absol. A., 16 000 Tln. Chlf., unl. in Ä., Bzl., PAe., Essigäther und CS_2, $[\alpha]_D$ −4° 30′ bei 20° in $4^1/_2$%iger Lsg. Durch frisch gefälltes Silberhydroxyd geht das Chlorid in die freie Ammoniumbase über, doch tritt dabei teilweise Zers. ein. Rein konnte die Base erhalten werden durch Zers. des Sulfats mit $Ba(OH)_2$, Eindampfen, L. in A. u. Fällen mit Ä. Weiſse kleine Krystalle, ll. in A. und W., unl. in Ä., sehr stark alkal. Das Bromid wurde durch Umsetzung des Chlorids mit Bromkalium in Form sechsseitiger Platten erhalten. Enthält kein Krystallwasser. (Forts. folgt.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 258—73. Pharm. Lab. Univ. Groningen.) MUHLERT.

P. C. Plugge, *Untersuchung einiger niederländisch-ostindischer Pflanzenstoffe. Die toxische Wirkung des Alkaloids von Cocculus laurifolius.* Dieser Baum gehört zur Familie der Menispermeae, in seiner Rinde und seinen Blättern fand GRESHOFF ein giftiges Alkaloid, das Vf. der Kürze wegen *Coclaurin* nennt. Das Coclaurin ist ein in seiner Wirkung dem Curare ähnliches Gift, das keine Wirkung auf Gehirn, Rückenmark, Nervenstamm u. Muskel ausübt, sondern entschieden die intramuskulären Enden der motorischen Nerven lähmt. Die sensiblen Nerven bleiben lange Zeit

reizbar, sie zeigen erst nach der vollständigen Lähmung der motorischen Nerven eine langsam zunehmende Verminderung der Reizbarkeit. Der beobachtete Respirationsstillstand kommt nur sekundär, d. h. infolge der Lähmung der motorischen Nerven zu stande und ist bei warmblütigen Tieren zugleich Ursache des Todes. Auch das Herz scheint wenig oder nicht vom Gifte beeinflufst zu werden. Von einem direkten Einfluſs auf Magen und Darmkanal, auf Sekretion und Exkretion hat Vf. nichts bemerkt.

Die toxische Wirkung des Daphniphyllins. Das Alkaloid kommt in Daphniphyllum bancanum vor, einem baumartigen Strauch, der zu der Familie der Euphorbiaceae-Antidesmeae gehört. Daphniphyllin ist namentlich ein Herzgift u. verursacht Abnahme der Frequenz, ohne vorherige Beschleunigung, Unregelmäſsigkeit der Herzbewegungen und schlieſslich Stillstand in Diastole. Das Daphniphyllin ist ein herzmuskellähmendes Gift, möglich ist, daſs mit dem Muskel auch noch Nervenapparate im Herzen angegriffen werden. Daphniphyllin verursacht weiter Abnahme, Unregelmäſsigkeit u. schlieſslich Stillstand der Atemholung. Vom zentralen Nervensysteme scheinen nur die höheren, im Cerebrum liegenden Centra einen Einfluſs zu empfinden, der sich durch Trägheit, Somnolenz u. Verminderung spontaner Bewegungen äuſsert. Medulla spinalis, peripherische Nerven, quergestreifte u. glatte Muskelfasern scheinen keinen Einfluſs des Giftes zu empfinden.

Die toxische Wirkung von Isotomin. Das Alkaloid kommt in Isotoma longiflora (Lobeliaceae), einer krautartigen Pflanze, vor. Dasselbe wirkt lähmend auf das Gehirn (Somnolenz, Störung des Koordinationsvermögens, Verlust willkürlicher Bewegungen), ebenso auf bestimmte, im verlängerten Mark liegende Centra (Verminderung und schlieſslich Aufhören der Respiration ohne vorhergehende Beschleunigung, wahrscheinlich infolge einer Lähmung des Respirationszentrums. Isotomin wirkt nicht oder erst viel später lähmend auf das Rückenmark, wahrscheinlich besteht anfangs ein Zustand erhöhter Reflexerregbarkeit für mechanische und elektrische Reize. Isotomin ist ein Herzgift, welches das Herz in Diastole stillstehen macht, sehr wahrscheinlich infolge einer Lähmung der automatischen Centra u. einer darauf folgenden Lähmung des Herzmuskels selbst. Isotomin übt keinen merkbaren Einfluſs aus auf peripherische Nerven und auf quergestreifte und glatte Muskeln. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **32**. 266—96. 12/9.) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

M. J. Oertel, *Über Milchkuren bei Kreislaufstörungen.* Das in der Milch aufgenommene W. gelangt bei den vom Vf. angestellten Verss. nie vollständig zur Ausscheidung, selbst wenn man die angenommene Möglichkeit eines rascheren u. leichteren Abströmens des in der Milch enthaltenen, als des durch andere Fll. dem Körper zugeführten W. gelten lassen will. Damit aber ist auch das auſser der Milch in den Speisen und anderweiten Getränken aufgenommene W. bei den Verss. nicht fortgeführt worden, noch weniger ist ein Teil des im Blute und in den Geweben des Körpers bei den Kranken angesammelten W. aus Hydrops und Ascites zur Ausscheidung gekommen. Wenn es sich darum handelt, den Fettbestand des Körpers zu erhöhen, so wird man bei genügender Zufuhr von Milch, wenn sie in der notwendigen Menge vom Zirkulationsapparat vertragen wird, zweifellos bei gleichmäſsiger Einschränkung des Fettverbrauches durch Muskelarbeit einen mehr oder groſsen Fettansatz erzielen können. Auch bei Kranken wird dies unter besagten Bedingungen der Fall sein. Vf. konnte in keinem einzigen Falle zur zweifellosen Überzeugung kommen, daſs durch die Milchkur die Eiweiſsausscheidung aus den Nieren eine wirkliche Einschränkung erfahren hätte.

Die Anwendungsweise der Milch in der Behandlung der Kreislaufstörungen findet durch die Leistungsfähigkeit des Zirkulationsapparates und durch den Ernährungszustand eine enge Begrenzung, die nicht überschritten werden darf, wenn der Kranke nicht Schaden leiden soll. Die hauptsächlichste Indikation für die Anwendung der Milchkuren wird immer mehr die Beschaffenheit des Magens und der Verdauung sein, und man wird die Ernährung mit Milch da eintreten lassen, wo andere Speisen von Magen und Darm aus nicht oder schlecht vertragen werden, und durch ungenügende Verdauung und Resorption der Ernährungszustand Schaden erleidet. Aber auch bei wirklichem Vorliegen der einen oder der anderen Indikation wird man die Wirkung der Milch auf den Gefäßapparat, Ernährung und Eiweißausscheidung durch den Harn zu prüfen haben, ob nicht jenen mehr geschadet, als dieser genützt wird, oder wenn der Gefäßapparat die bezügliche Milchmenge erträgt, ob nicht der Eiweißbestand wieder Einbuße erfährt, während der Fettbestand unliebsam erhöht wird, oder endlich, ob man nicht beiden schadet, indem man einen recht zweifelhaften Einfluß auf die Eiweißausscheidung im Harn zu erreichen sucht. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 85—111. München.) PROSKAUER.

Oscar Schulz, *Die chemische Zusammensetzung des Lipoms.* Das Material für die Unters. lieferte eine Fettgeschwulst von außerordentlicher Größe, die in der Erlanger Frauenklinik zur Operation gelangte. Der Tumor wog 56 Pfund. Sein Bau war der einer gewöhnlichen Fettgeschwulst, er zeigte nur insofern eine Besonderheit, als das reine Fettgewebe in dem Maße überwog, daß von bindegewebigen Bestandteilen u. von Gefäßen makroskopisch wenig mehr zu erkennen war. Auf dem Durchschnitt bot er völlig glatte Flächen, beim Betasten erschien er elastisch u. fluktuierend, seine Farbe war graugelb bis wachsgelb. Nach den von GEORG SCHWALBACH angestellten Verss. bestand das Lipom aus:

22,0% Wasser, 2,25% Bindegewebe, 75,75% Fett.

Das Bindegewebe enthielt neben vorwiegendem Collagen geringe Mengen eines Körpers, der beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ein CuO reduzierendes Spaltungsprod. lieferte. Das Fett enthielt:

7,31% freie Fettsäuren, 92,69% Neutralfette.

Bei der Verseifung entstanden aus 100 g Fett:

94,0% Fettsäuren, 9,9% Glycerin.

In dem Fettsäuregemisch waren enthalten:

65,57% Ölsäure, 29,84% Stearinsäure, 4,59% Palmitinsäure.

Cholesterin war in quantitativ nachweisbarer Menge vorhanden. (PFLÜGER's Arch. **55**. 231—39. 29/8. Erlangen. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Arnulf Schönwerth, *Abhängigkeit der erfolgreichen Infektion mit Hühnercholera von der Anzahl der dem Tiere einverleibten Bacillen, sowohl bei intramuskulärer Injektion, als bei Fütterung.* Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der früher (**92**. II. 659) veröffentlichten. Sie zeigt, daß es höchst wahrscheinlich ist, daß bei intramuskulärer Injektion schon eines einzigen Bacillus von Hühnercholera eine Taube eingeht. Bei Fütterung nimmt die Virulenz der Bacillen um so mehr zu, je öfter die letzteren durch den Tierkörper gegangen sind. 60 Millionen Bacillen denkt sich Vf. als Grenze, unter der der Tod bei Einverleibung per os nicht mehr erfolgt. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 361—92. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

C. Steinmetz, *Erfahrungen über das Oxychinaseptol (Diaphtherin) als Antisepticum.* Über dieses Präparat haben bereits EMMERICH (**92**. II. 1737) und KRONACHER (**92**. II. 118) günstige Erfahrungen veröffentlicht. Vf. kann die antiseptische Kraft

des Diaphtherins, besonders bei jauchigen und gangränösen Prozessen bestätigen, dasselbe wirkt in 1%iger Lsg. zugleich desodorisierend. Im übrigen bietet es aber vor anderen Antisepticis keine Vorteile; die allerdings jedem der bisher bekannten, kräftigen antiseptischen Mittel anhaftenden reizenden und in stärkerer Konzentration ätzenden Eigenschaften sind sogar beim Diaphtherin so ausgesprochen, dafs man es in 50%iger Salbe als Ätzmittel verwenden kann. Die völlig schmerzlos erfolgende Ätzung ist aber nur dann von günstiger Wirkung, wenn lediglich die Zerstörung der betreffenden Gewebe bezweckt wird. Es dürfte sich daher vielleicht die Diaphtherinätzsalbe, besonders zur Abätzung diphtheritischer Wunden als recht brauchbar erweisen. (Münch. med. Wochschr. **40**. 582—83. München.) PROSKAUER.

L. Illig, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkungen des Scopolaminum hydrobromicum.* Das Scopolamin entfaltet schon in schwachen Lsgg. eine schnellere Wirkung als das Atropin. In starken Lsgg. übertrifft es das Atropin vielleicht zuweilen bezüglich des Grades der erzielten Pupillenerweiterung; die Wirkungsdauer dagegen und damit wohl auch die endgültige Kraft der Wirkung ist beim Scopolamin selbst in den stärksten zulässigen Konzentrationen eine beträchtlich geringere als beim Atropin. Daher ist in therapeutischer Beziehung in allen Fällen, in denen das Atropin vertragen wird, das Scopolamin diesem Mydriaticum nicht durchgehends als absolut gleichwertig in seiner endgültigen Wirkung an die Seite zu stellen, in keinem Falle als sicher überlegen zu bezeichnen. Bei bestehender Idiosynkrasie gegen Atropin mufs das Scopolamin als das vorzüglichste Ersatzmittel angesehen werden, da selbst nach längerem Gebrauch desselben keine störenden oder unangenehmen Nebenwirkungen eintreten. Ebenso ist das Scopolamin als wertvolles Mydriaticum bei allen jenen Entzündungszuständen des Auges zu bezeichnen, welche das Atropin wegen seiner druckerhöhenden Wirkung kontraindizieren. Als Mydriaticum zu diagnostischen Zwecken wird nach wie vor das Cocain als das geeignetste Mittel zu bezeichnen sein, da das Scopolamin für solche Zwecke doch eine zu lange Wirkungsdauer hat. (Münch. med. Wchschr. **40**. 617—19. Freiburg i. B.) PROSKAUER.

J. Guareschi, *Ein Fall von Chylurie.* Der Harn enthielt pro Liter:

Fester Rückstand	Fett	Eiweifs	Harnstoff
53,6	5,92	5,12	16,50.

Der Gehalt war indes sehr schwankend, denn andere Proben ergaben 4 und 10,69‰ Fett. In dem Fett oder Ätherauszug konnte nachgewiesen werden: Cholesterin, Lecithin, flüssiges Fett (Oleïn) u. festes Fett (Stearin u. Palmitin). (Annali Chim. Farm. **18**. 81—91. August. Turin.) SACHSSE.

G. Klemperer, *Über die Deutung des Choleratodes als Nitritvergiftung.* Vf. hält die von EMMERICH und TSUBOI (S. 332) angeführten Beweise, dafs die Cholera durch Nitritvergiftung den Tod herbeiführe, nicht für ausreichend. Vor allen Dingen mufs festgestellt werden, ob die Virulenz der Cholerabacillen mit ihrer nitritbildenden Kraft parallel gehe, bezw. ob die Abnahme der Virulenz von einer Verminderung der Nitritbildung begleitet ist. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die typischen Erscheinungen der Choleraintoxikation werde selbst von Cholerabacillen ausgelöst, denen durch Erhitzen die nitritbildende Fähigkeit genommen war. (Selbst durch abgetötete Cholerabacillen, die also doch sicherlich keine Nitrite mehr zu bilden im stande sind, wird der Tod der Versuchstiere bei intraperitonealer Intoxikation herbeigeführt, **92**. I. 484. Werden Meerschweinchen lebende Choleravibrionen per os beigebracht, so ist das Blut frei von Methämoglobin. Die Anwesenheit des letzteren führen aber EMMERICH und TSUBOI als Hauptbeweise für ihre Ansichten an. D. Ref.) Nach Vf. ist die Spezifität eines Bakteriengiftes an seiner spezifischen Immunisierungsfähigkeit zu erkennen, und daraus mufs man schliefsen, dafs eine chemische Substanz,

welche den Anspruch erhebt, das spezifische Gift eines pathogenen Bacillus zu sein, den tierischen Organismus gegen denselben Parasiten schützen müsse. Dieser Anforderung entspricht aber die salpetrige Säure nicht. Verfasser hat schliefslich den Methämoglobinstreifen nach Choleravergiftung nicht regelmäfsig gefunden; das Methämoglobin ist nur als ein allgemeines Zeichen von schwerer Giftwirkung auf die Erythrocyten aufzufassen, und es kann noch unbekannte chemische Substanzen geben, welche gleichfalls auf die Blutkörperchen zerstörend wirken können, was Emmerich und Tsuboi ganz aufser Acht lassen. Bei anderen schweren Infektionskrankheiten hat man bereits die Methämoglobinämie konstatiert, z. B. bei Malaria, Scharlach u. Typhus. Deshalb kann man auch dem Choleragift a priori eine solche Wirkung zutrauen. (Berl. klin. Wchschr. 1893. Nr. 31; Pharm. Ztg. **38**. 480. Berlin. I. Klin. Inst.) Proskauer.

Emmerich und **Tsuboi**, *Über die Deutung des Choleratodes als Nitritvergiftung.* Vff. wenden sich gegen Klemperer und stützen sich bei ihrer Ansicht auf die Fähigkeit der Choleravibrionen, mehr N_2O_3 zu bilden, als andere nitritbildende Bakterien. (Ebensogut könnte man H_2S-Bildung als Todesursache annehmen. D. Ref.) Es wird als hinreichend erwiesen vorausgesetzt, dafs die menschliche Cholera durch Gifte verursacht wird, welche von den Cholerabacillen aus ihrem Substrat, also dem Darminhalt, gebildet werden. Auch die Methämoglobinbildung sei im vorliegenden Falle beweiskräftig; dieselbe zeige, dafs die Cholerabacillen auch innerhalb des Organismus so grofse Mengen von Nitrit aus Nitraten zu bilden vermögen, als zur Bildung von Methämoglobin nötig ist. Die Nitritbildung geht bei Einführung der Koch'schen Vibrionen in den Magen in reicher Menge vor sich, worauf das Vergiftungsbild der Tiere hinweise. Als Material für die Nitrite dienen die durch die Nahrung in hinreichend grofser Menge eingeführten Nitrate. Man braucht also nicht als Gifte erst unbekannte chemische Substanzen anzunehmen. (Münch. med. Wchschr. 1893. Nr. 32; Pharm. Ztg. **38**. 503.) Proskauer.

Georg Sobernheim, *Experimentelle Untersuchungen über Choleragift u. Choleraschutz.* Gehen Meerschweinchen nach intraperitonealer Injektion von lebenden Choleraculturen zu Grunde, so findet man bei der Sektion die Bakterien regelmäfsig im peritonitischen Exsudat, fast ausnahmslos im Darminhalt, öfters, allerdings in sehr wechselnder Menge, auch im Blut. Es handelt sich hierbei nicht um einen reinen infektiösen Prozefs, vielmehr spielt auch das toxische Moment eine wesentliche Rolle. Es gelingt, mit abgetöteten Kulturen in entsprechend gröfserer Menge die Tiere unter gleichen Erscheinungen, wie nach Injektion lebender Kulturen zu töten. Die hierbei in Frage kommenden Giftstoffe stehen in enger Beziehung zu der Leibessubstanz der Bakterien (**92**. I. 484) und sind auch in den Filtraten älterer Bouillonkulturen nachweisbar. Sie werden durch mehrstündiges Einwirken höherer Temperaturen nicht zerstört. Bei intrastomachaler Einführung erweisen sich erhitzte und lebende Choleravibrionen etwa gleich wirksam. Schutzimpfungen gegen den intraperitoneal erzeugten Choleraprozefs sind durch lebende, abgetötete u. filtrierte Cholerakulturen, sowie durch das Serum immunisierter Tiere erfolgreich durchzuführen; gegenüber dem per os erzeugten Prozefs erweisen sich alle diese Immunisierungsmethoden als unzureichend. Der bei Meerschweinchen zu erzielende Choleraschutz beruht auf wahrer „Immunität". „Giftfestigung" ist dabei nicht vorhanden. In Übereinstimmung hiermit steht die Thatsache, dafs im Reagensglase das Blutserum immunisierter Meerschweinchen den Cholerabakterien gegenüber hochgradig baktericide Eigenschaften äufsert, welche dem normalen Meerschweinchenserum fast vollkommen abgehen. Diese Ergebnisse stehen mit den von Pfeiffer und Wassermann erlangten in Übereinstimmung (S. 91). (Z. Hyg. **14**. 485—510. Hyg. Inst. Marburg.) Prosk.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. Schipiloff, *Über einfache Herstellung bakterienfreien Trinkwassers.* Vf. empfiehlt ein sehr altes Verf., nämlich den Zusatz von 5—6 cg $KMnO_4$ für stark verunreinigtes, für weniger verunreinigtes W. 1—2 cg pro Liter. Die Manganoxydverbb. sind unschädlich, sie sollen nach Vf. dem W. sogar einen gewissen Wohlgeschmack verleihen. Um sicher zu sein, daſs alle Mikroorganismen abgetötet werden, soll man mit Zusatz von $KMnO_4$ so lange fortfahren, bis das W. noch eine schwach rötliche Farbe hat. Um diesen unzersetzten Rest zu beseitigen, setzt man eine kleine Menge Zucker oder Kognak zu, bei gröſseren Mengen W. zieht man zu diesem Zwecke einen mit feingemahlener Holzkohle angefüllten Leinwandbeutel durch das gerötete W. (Apoth.-Ztg. **8**. 410. Genf. Naturf. Ges.) PROSKAUER.

M. Niedermayer, *Die Kanalisation Münchens.* Der Aufsatz enthält eine Beschreibung der in neuerer Zeit zur Durchführung gelangten Kanalisation Münchens und die Vorgeschichte derselben. Ein Plan von München mit den Grundzügen der Kanalisation und dem Bestande am Ende des Jahres 1892 erläutert die technischen Ausführungen des Vfs. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 677—93.) PROSKAUER.

Jiro Tsuboi, *Untersuchungen über die natürliche Ventilation in einigen Gebäuden von München.* Die Unterss. sind noch nicht völlig abgeschlossen. Sie sollen zeigen, wie unter verschiedenen äuſseren Bedingungen (Windrichtung, Windstärke, Temperatur) und namentlich auch bei der mehr und mehr in Aufnahme kommenden Konstruktion undurchlässiger Zimmerfuſsböden die Ventilationsgröſse der Wohnräume wechselt u. modifiziert wird. Da, wo letztere vorhanden sind, hält Vf. die Anlage künstlicher Ventilationseinrichtungen unbedingt für notwendig. „Ohne diese muſs die Luft der Wohnräume in kurzer Zeit einen bis zur direkten Schädlichkeit ansteigenden Grad der Verunreinigung erreichen.“ (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 665—76. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

Ludwig Eisenlohr und **Ludwig Pfeiffer**, *Die Typhusmorbidität in München während der Jahre 1888—1892.* Vff. suchen nach einer allgemeinen Statistik der Typhussterblichkeit, ihrer Verteilung auf die einzelnen Monate und auf die Stadtteile den Zusammenhang zwischen dieser Sterblichkeit und dem Grundwasserstand darzulegen. Sie finden wieder eine Koincidenz von Typhus und Grundwasserstand. Die Vff. legen die Steigerung der Typhusmorbidität mit dem niederen Grundwasserstand in Übereinstimmung mit PETTENKOFER und BUHL aus, wonach man die Grundwasserschwankungen nur als eine „Hilfsursache“ für die Entstehung von Typhusepidemien anzusehen hat. „Die eigentliche Ursache muſs in allerdings noch unbekannten Vorgängen im Boden, auf den allein diese Hilfsurache einwirken kann, gegründet sein.“ Die Infektion durch Trinkwasser wird von den Vff. ausgeschlossen. Die Abnahme der Typhusmorbidität in München hängt mit den Maſsnahmen zusammen, welche die Reinhaltung des Bodens betreffen. Besonders intensiv wirkte in dieser Beziehung die Errichtung des neuen Schlacht- und Viehhofes, die 400 kleinere und gröſsere durch die ganze Stadt verteilte Stallungen und Schlachtstätten beseitigte. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 647—64. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

Luigi Manfredi, *Über die Volksernährung in Neapel vom hygienischen Standpunkte.* Diese umfangreiche Arbeit kritisiert in ihrem ersten Tle. die modernen Arbeiten, betreffend das Ernährungsbedürfnis der unteren Volkaklassen. Es geht aus diesen Erörterungen hervor, wie wenig man nach der gegenwärtigen Auffassung über die Nahrungsverhältnisse derjenigen Klassen weiſs, welche in sozialer und physischer Beziehung unter dem Durchschnittsarbeiter von VOIT stehen. Aus diesem Grunde

hat Vf. die Art der Ernährung der armen Bevölkerung von Neapel, welche als Beispiel des hygienischen Wertes der daselbst genossenen Nahrungsmittel gelten kann, einer Unters. unterworfen. Aus dieser geht hervor, daſs es sich hier um eine ziemlich verschiedenartige Nahrungsweise handelt, gemischt hauptsächlich mit Vegetabilien, wozu zeitweise auch Fische, Fleisch und Käse in Form von minderwertigen und verdorbenen Waren verwendet werden. Es folgt eine Zusammenstellung der Zus. der Nahrung verschiedener Individuen aus der ärmeren Volksklasse, welche zeigt, daſs die Gesamtassimilation der Speise, bezw. der gesamten trockenen Substanz ziemlich gut vor sich geht, da man kein übermäſsiges Vol. von Kot und in demselben nur einen Verlust von ca. 7% trockener Substanz hat. Die Assimilation der Kohlehydrate ist die beste (Verlust mit dem Kot 4%); etwas gröſser ist der Verlust bei der Fettassimilation (12,4%) u. nur bei den N-haltigen Nährstoffen ist der absolute Verlust bedeutender, jedoch in Anbetracht der vorwiegend vegetabilischen Natur der Speise nicht übermäſsig.

Bezüglich des Nahrungswertes erscheint die Kost, im absoluten Sinne betrachtet ungenügend, wenn dieselbe dagegen mit Rücksicht auf das Gewicht und die Körperoberfläche des Durchschnittsindividuums betrachtet wird, bietet sie einen hinreichenden thermischen Wert, um den Organismus mit dem nötigen Kraftbedarf zu versehen. Nicht gleich günstig stellt sich das bezügliche Verhältnis dar, in welchem die verschiedenen Nahrungsstoffe zu diesem Zwecke mitwirken. Man bemerkt darin einen Mangel an N-haltigen Stoffen, welcher durch einen Überschuſs nicht N-haltiger Substanz (Kohlehydrate) ergänzt wird. Trotz dieses Mangels an Eiweiſsstoffen in der Nahrung hält sich der Organismus doch im Stickstoffgleichgewicht. Jedoch ist der Stoffwechsel auf eine sehr niedrige Ziffer reduziert und weicht bedeutend von der von Voit für seinen Durchschnittsarbeiter aufgestellten Norm ab. Dieselbe ist um das Doppelte gröſser, als die, welche man in der letzten Zeit bei den Laboratoriumsexperimenten erzielt hat, welche letztere danach streben, ein kleineres Verhältnis von Eiweiſs in die Nahrung des Menschen zu bringen. (Kumagawa **89.** II. 146; Hirschfeld **91.** II. 257; **93.** I. 790; Peschel, Diss. 1890; Klemperer **89.** II. 148; Breisacher **92.** I. 173.) Für 40—60 Centesimi bekommt die arme Bevölkerung in Neapel 70 g Eiweiſsstoffe, 32 g Fett und 369 g Kohlehydrate, während für denselben Preis in Deutschland nach Meinert 106,5 g Eiweiſs, 65 g Fett und 538 g Kohlehydrate verabfolgt werden.

Die Armut an N-haltigen Stoffen in der Speise steht in einem gewissen Zusammenhange mit dem physischen Heruntergekommensein und den daraus folgenden verweichlichten Gewohnheiten und der geringen Arbeitslust, welche bei den kleinen Leuten in Neapel beobachtet wird. Die Volksernährung daselbst bietet ferner ein verhältnismäſsig übergroſses Vol., welches gröſstenteils von der vorwiegend vegetabilischen Natur der angewendeten Nahrungsmittel herrührt. Das Fleisch verschwindet fast und wird mit Vorliebe durch gesalzene und getrocknete Fische, aber in zu geringer Quantität, ersetzt. Dagegen ist der vegetabilische N in einer gut resorbierbaren Form enthalten. Zu erwähnen ist noch das Übermaſs an Gewürzen, dann daſs der gröſste Teil der für den Tag nötigen Nahrungsstoffe in einer einzigen Mahlzeit verzehrt wird. Die kleinen Leute in Neapel bezahlen schlieſslich ihre Nahrung viel zu teuer, sowohl in bezug auf Quantität und Qualität der in derselben vorhandenen Nahrungsstoffe. (Arch. Hyg. **17.** [Jubelband] 552—617. Hyg. Inst. Neapel.) Prosk.

A. Stutzer u. **R. Burri**, *Untersuchungen über die Einwirkung von Torfmull — sowohl bei alleiniger Anwendung desselben, wie auch mit Beigabe gewisser Zusätze — auf die Abtötung der Cholerabakterien.* In drei Sorten Torfmull waren die eingesäeten Cholerabakterien schon innerhalb $^1/_4$ Stunde abgetötet, wobei es ganz gleichgültig war, ob der Torf vorher sterilisiert wurde oder nicht. Ehe Vff. auf die Wir-

kungen des mit gewissen Zusätzen vermengten Torfes übergingen, studierten sie diese Zusätze selbst. Phosphorsäure wirkte in 0,08%iger Lsg. nach 1 Stunde auf Cholerabakterien abtötend ein, etwas stärker wirkte einbas. Calciumphosphat (Superphosphat), wogegen Präzipitat (zweibas. Calciumphosphat) völlig wirkungslos blieb. Letzteres ist auch für Gips und Kaïnit der Fall, während Superphosphatgips besser wirkte, als das Superphosphat. H_2SO_4 und Essigs. wirkten bereits in sehr schwacher Konzentration (0,05%) schnell abtötend (in $^1/_4$ Stunde), HCl bereits in 0,01%iger Lsg. Bei NH_3 kam es erst in Konzentrationen von 0,75% aufwärts nach $^1/_4$-stündiger Einwirkung zur Vernichtung der Cholerabacillen, wogegen Ammoniumcarbonat sogar entwicklungsfördernd wirktc. Da sich bei der Zers. der Fäkalien und des Harns reichliche Mengen von Ammoniumcarbonat bilden, so wird man letzteres aus den zu desinfizierenden Gegenständen erst entfernen müssen. Ammoniumfluorid tötete in einer Konzentration von 0,02% in 1 Stunde Cholerabacillen, 0,5%ige reine Carbolsäure in der gleichen Zeit, rohe (50—60%ige) Carbolsäure in 0,2%iger Lsg. in $^1/_4$ Stunde, 0,4%ige Lysollsg. in 1 Stunde ($^1/_2$-stündige Einw. wurde nicht geprüft), 0,1% Creolinlsg. in $^1/_4$ Stunde. Es wirkte die rohe Carbolsäure intensiver als die reine, aber schwächer als Säuren. Vff. geben sogar der Desinfektion mit Säure derjenigen mit Kalk den Vorzug.

Die Fäkalbakterien sind im stande, ein Gemenge von Fäces und Urin sehr bald in der Weise zu ändern, dafs dasselbe ein für das Wachstum der Cholerabakterien äufserst günstiges Medium bildet. Der Zusatz von geringen Mengen von H_2SO_4 oder HCl genügt indessen, um dieses zu verhindern. Gewisse Bakterien des Torfes leiten eine Zers. des Urins unter Bildg. von Ammoniumcarbonat ein, u. beeinflufst daher der Zusatz von Torf zu Fäkalien die Fortpflanzung der Cholerabakterien günstig. Die Abtötung der Bakterien, welche in den Fäces vorhanden sind, geht dann von statten, wenn dem Torf die saure Rk. erhalten bleibt. Man soll einem Gemisch von Fäkalien mit Torf so viel Salz- oder Schwefelsäure zusetzen, dafs nicht nur die Cholerabakterien, sondern auch diejenigen Mikroorganismen getötet werden, welche aus dem Urin kohlensaures Ammoniak zu erzeugen vermögen. Ein Gemenge von Torf mit Phosphorsäure enthaltenden Präparaten empfiehlt sich nicht. (Z. Hyg. **14**. 452—84. Bonn.)

PROSKAUER.

Alfonso Montefusco, *Die Milch in Neapel.* Vf. hat die Milchindustrie von Neapel einer ausführlichen Unters. unterworfen, aus der sich sehr günstige Resultate ergeben haben. Die Tiere sind in guten Ställen untergebracht u. werden hinreichend ernährt, so dafs die in Neapel verbrauchte Milch allen Anforderungen entspricht. (Neapel 1893. 1—47. Sep. v. Vf.)

SACHSSE.

Popp und **Becker**, *Über die Verarbeitung erhitzter Milch in den Molkereien.* Vf. fanden in einer Vollmilch 72 954 Keime pro Kubikzentimeter, in der daraus durch Zentrifugieren gewonnenen Magermilch 21 735, im Rahm 58 275 und im Schlamm 43 891 Keime. Die Magermilch und der Rahm wurden pasteurisiert, zum anderen Teil sterilisiert. Im ersteren Falle wurden in der Magermilch 1070, im Rahm 1170 Keime nachgewiesen, wogegen die sterilisierten Proben keimfrei waren. Derselbe Rahm teils nicht sterilisiert, teils pasteurisiert und teils sterilisiert wurde unter möglichst sterilen Bedingungen verbuttert, wobei die so erhaltenen Buttersorten folgende Beschaffenheit zeigten:

Normale Butterung	Butter aus pasteuris. Rahm	Butter aus sterilis. Rahm
49 581 Keime im ccm	17 630 Keime	7497 Keime
Geruch: Normal	Schwach talgig	Stärker talgig
Geschmack: Etwas sauer	Weniger sauer, schwach talgig	Nicht sauer, stärker talgig.

Die Butter aus pasteurisiertem und sterilisiertem Rahm zeigte einen geringen Kochgeschmack am ersten Tage, welcher sich bis zum zweiten Tage völlig von selbst verlor. Bei einem später angestellten Vers. ergab sich auch noch, daſs die Butter aus pasteurisiertem Rahm sich wesentlich länger hielt, als diejenige aus normaler Butterung, u. daſs die Butter aus sterilisiertem Rahm sich in dieser Hinsicht wieder vor der aus pasteurisiertem Rahm gewonnenen auszeichnete. Vff. empfehlen die Verarbeitung von sterilisierten Materialien für Butter. (Hyg. Rundsch. **3**. 530—34. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

A. B. Aubert und **D. W. Colby**, *Notiz über die Zusammensetzung und einige Eigenschaften von Maultiermilch.* Die Milch ist alkalisch u. wird nach achttägigem Stehen sauer, ohne zu gerinnen. Der Durchmesser der Fettkügelchen variiert von 0,001—0,0222 mm und beträgt im Mittel 0,0037 mm. Die nach dreitägigem Stehen der Milch erhaltene Rahmschicht mißt etwa $^1/_{17}$ der Höhe der Milch. Das Caseïn läſst sich nur schwer abscheiden. Die mittlere Zus. der Milch ist der von Stuten- und Eselsmilch ähnlich.

Wasser	Eiweiſskörper	Fett	Zucker	Asche
89,14	2,31	1,98	6,04	0,53

(J. anal. and applied Ch. **7**. 314—16. Juni. Orono, Maine.) BODLÄNDER.

A. H. Villon, *Verbesserung von Ölen.* Es handelt sich darum, genieſsbaren fetten Ölen, wie z. B. Olivenöl, einen besseren Geschmack, besseres Aussehen etc. zu verleihen. Vf. empfiehlt dazu Behandlung der Öle mit Wasserstoffsuperoxyd. (Bull. Soc. Chim. Paris. [3.] **9**. 749—50. 5/9.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. J. Moses, *Ettringit und Alabandin von Tombstone, Arizona. Mit einer Figur.* 1. *Ettringit.* Das Mineral bildet feine Fasern, dem Pektolith ähnlich, in Rissen und Höhlungen eines derben Silikats, das seinerseits in einem weiſsen, krystallinischen Kalkstein der Lucky Cuss Fissure Grube bei Tombstone, Arizona, enthalten ist. Die Nadeln sind doppelt brechend u. haben eine D. von 1,55, die aber, wegen kleiner Beimengungen des Silikats, dessen D. 2,66 ist, zu 1,27 zu korrigieren ist. Wegen eben dieser Beimengungen werden die Analysen umgerechnet und die zuverlässigen von ihnen (Nr. 1 und 2) auf die Formel $H_{26}Ca_{10}Al_4O_{30}(SO_3)_5 + 40H_2O$ (Nr. 5) bezogen. Das Silikat ergab auf 100 SiO_2 27,89 CaO, 47,02 Al_2O_3, 9,7 H_2O bei 115° und 25,97 H_2O bei Rotglut.

1. und 3. Analysen des Ettringits. — 2. und 4. Dieselben umgerechnet nach Abzug des beigemengten Silikats. — 5. Werte der Formel.

	SO_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	H_2O [1])	H_2O [2])	Summe
1.	17,67	1,90	10,16	25,62	33,11	10,87	99,33
2.	18,54	—	9,72	26,31	34,53	10,88	99,98
3.	n. best.	3,50	8,30	24,17	30,61	15,51	—
4.	n. best.	—	7,18	25,04	32,68	15,76	—
5.	18,72	—	9,55	26,21	32,22	13,28	99,98.

[1] Bei 110°. — [2] Glühverlust.

2. *Alabandin.* Die untersuchte Manganblende findet sich auf derselben Grube auf einem an einem Granitgange abstoſsenden Lager, das auf einer Seite in Manganoxyde, auf der anderen in Eisen-, Zink- und Kupfersulfide übergeht und gegen 50 Tonnen Manganblende geliefert hat. Im allgemeinen ist die Masse derb; aber auch einige Krystalle kamen vor, von denen der beste ein aus Tetraeder u. Hexaeder

bestehender Zwilling nach einer Oktaederfläche mit einer Tetraederkante von etwa 18 mm Länge war. Die Analyse ergab: 36,91% S, 63,03 Mn; D. 4,031—4,040. Die chemische Unters. lieferte G. J. VOLCKENING, die übrige MOSES und LUQUER. (Z. Krystall. **22**. 16—19. 11/8. New-York. Min. Lab. des Columbia College.) NIES.

L. J. Igelström, *Chondrostibian, ein neues Mineral von der Manganerzgrube Sjögrufvan, Kirchspiel Grythyttan, Gouvernement Örebro, Schweden.* Das neue Mineral entstammt aus derselben Grube, von welcher der Vf. schon eine Reihe von Antimonmineralien *(Hämatostibiit, Ferrostibian, Stibiatil, Basiliit* u. *Melanostibian)* beschrieben hat (vgl. **93**. I. 953). Es bildet kleine Körner in Schwerspat; auch glaubt der Vf., einzelne oktaedrische Kryställchen erkannt zu haben. Zur Analyse kam ein sehr unreines Material (51% Verunreinigungen: Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Schwerspat, Tephroit, für den, aus SiO_2 berechnet, ein Teil des gefundenen Mn in Abzug kam), so daſs die vom Vf. beliebte Interpretation der restlichen 49% gewagt erscheint. Er bezieht diese berechnete Analyse:

Sb_2O_5	As_2O_5	Mn_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	Summe
30,66	2,10	33,13	15,10	19,01	100

auf die Formel $3(R^{VI}_2)O_3.Sb_2O_5 + 10H_2O$, worin $(R^{VI}_2) = Mn_2 + Fe_2$ ist, und ein Teil von Sb durch As ersetzt wird. Es bedarf kaum des Zusatzes des Vfs., daſs „ein Teil des Eisens als FeO vorhanden sei", um die Behauptung zu rechtfertigen, daſs die Mineralogie durch IGELSTRÖM's *Chondrostibian* zwar sicher um einen *Namen*, weniger sicher aber um eine *gute Spezies* reicher geworden ist. (Z. Krystall. **22**. 43—46. 11/8. [25/3.] Sunnemo, Schweden.) NIES.

F. Scherer, *Arsenkies von Weiler im Elsaſs.* Einer Wiederholung der krystallographischen Unters., die die Resultate BUECKING's (**87**. 675) durchaus bestätigt, fügt der Vf. eine Analyse bei, die zu dem Atomverhältnis Fe : S : As = 1 : 0,9933 : 0,9751, also in genügender Schärfe zur Formel FeAsS führt:

S	Fe	As	Pb	Cu	Rückst.	Summe
19,72	34,52	45,08[1])	0,085	Spur	0,595	100.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

(Z. Krystall. **22**. 61—62. 11/8. Straſsburg.) NIES.

H. Rheineck, *Die chemischen Grundformeln des Turmalins.* Auf Grund der Umrechnung von 20 Turmalinanalysen giebt der Vf. eine Vervollständigung, zum Teil auch eine Berichtigung seiner älteren Arbeit über denselben Gegenstand (vergl. **90**. II. 75). Unter den Resultaten, zu denen die komplizierten Berechnungen (auf die auszugsweise nicht wohl eingegangen werden kann) führen, seien erwähnt, daſs der Vf. auf die Verwandtschaft zwischen Turmalin und Glimmer im Gegensatz zu Feldspat hinweist, wie sie sich namentlich in dem Fluorgehalt, sowie in der Zunahme des Si-Gehaltes mit steigenden Werten für die zweiwertigen Elemente zu erkennen giebt, während in den Feldspaten für das Maximum von Si, $R^{II} = O$ wird. Für das Verhältnis von Si : Al ergeben sich für Turmalin die Grenzformeln $Al_4Si_3O_{12}$ u. $Al_4Si_5O_{16}$. Die Atomquotienten von Al und B, welch' letzterem die Rolle eines Vertreters der sechswertigen Elemente nicht zuzuteilen ist, sind meist unter $^1/_2$—$^1/_3$, seltener etwas über $^1/_2$, woraus sich die Formeln Al_4BHO_8, $Al_4B_2O_9$ und $Al_4B_4O_{12}$ ableiten. Des näheren führen die berechneten 20 Analysen, ohne Rücksicht auf die Fälle höheren Borgehaltes zu 15 Formeln, die sich, abgesehen von der verschiedenen Sättigung mit Oxyden und Fluoriden, auf die Typen: $Al_4Si_2BHO_{14}$; $Al_4Si_3B_2O_{15}$ und $Al_4Si_4B_2O_{16}$ zurückführen lassen. (Z. Krystall. **22**. 52—61. 11/8. Stuttgart.) NIES.

F. W. Clarke, *Die Konstitution der Lithionglimmer.* Der Vf. hat früher für die Glimmer die allgemeine Formel $Al_2(SiO_4)_3X_2$ aufgestellt, in welcher die Gruppe

SiO_4 isomorph durch die Gruppe Si_3O_8 und X durch ein-, zwei- oder dreiwertige Metalle ersetzt werden kann. Die Formel des Normalglimmers ist $Al_3(SiO_4)_3Al$, des Muscovits $Al_3(SiO_4)_3R'_3$, des Biotits $Al_2(SiO_4)_3R''_2R'_2$, des Phlogopits $Al(SiO_4)_3R''_3R'_3$ und des Clintonits $Al\begin{cases}O\\-O\\SiO_4R'_3\end{cases}>R''$. Die Lithionglimmer haben sämtlich ein niedrigeres Sauerstoffverhältnis, als ein Orthosilikat, und sie enthalten Fluor; ersterer Umstand kann durch einen Ersatz der SiO_4-Gruppe mittels Si_3O_8, letzterer durch die Existenz eines dem Clintonit entsprechenden Silikats, $Al\begin{cases}F\\-F\\SiO_4R'_3\end{cases}$, oder eines entsprechenden Polysilikats gedeutet werden. *Polylithionit* läſst sich als ein Gemisch der Silikate $Al\begin{cases}F\\-F\\S_3O_8Li_3\end{cases}$ und $Al(Si_3O_8)_3Na_6K_3$ im Verhältnis 5 : 1 auffassen, was mit der Analyse von LORENZEN übereinstimmt. Die Analysen der *Lepidolithe* von ROZENA, von SCHÜTTENHOFEN und von PARIS, HEBRON, NORWAY u. RUMFORD in Maine deuten auf ein Gemisch aus den beiden Molekülen $AlF_2.Si_3O_8Li_3$ und $Al_3(SiO_4)_3K_2H$ im Verhältnis 1 : 1, oder aus den drei Molekülen $AlF_2.Si_3O_8.K_3$, $AlF_2.Si_3O_8.Li_3$ und $Al_3(SiO_4)_3KH_2$ im Verhältnis 1 : 2 : 2. Der von PENFIELD analysierte *Cookeït* kann als ein Vermikulit des Lepidoliths aufgefaſst werden, welcher durch Ersatz des Fluors durch Hydroxyl entstanden und auf den Typus $Al(OH)_2.SiO_4R'_3$ zurückzuführen ist. Der von RAMMELSBERG analysierte Lepidolith von Juschakova enthält dieselben Komponenten, wie die übrigen Lepidolithe; nur ist ein Teil der Verb. $AlF_2.Si_3O_8.R'_3$ durch die Verb. $AlF_2.Si_3O_8.MnLi$ ersetzt. Für *Zinnwaldit* und *Kryophyllit* läſst sich nicht sicher angeben, welche Moleküle isomorph gemischt sind. Wahrscheinlich ist Zinnwaldit eine Mischung von 5 Molekülen $AlF_2.Si_3O_8.FeLi$ mit 2 Mol. $Al_3(SiO_4)_3K_3$, Kryophyllit eine Mischung der Zus. $Al_3X_3KH_2 + 2Al_2X_3Fe_2H_2 + 3AlF_2XK_3 + 4AlF_2.XLi_3$, worin X durch SiO_4 u. Si_3O_8 vertreten werden kann. Während früher AlF_2 als Ersatz von R′ im Muskovit angesehen wurde, ist der Vf. jetzt dahin gelangt, die Gruppe als einen Bestandteil eines eigenen, dem Clintonittypus analogen Moleküls aufzufassen. Bei Übergang der Glimmer in einen Vermikulit „Vermikulitisierung" findet ein Ersatz von F durch OH statt. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 245—50. 10/7.)

BODLÄNDER.

Wilh. Thörner, *Analysen einiger Mineralquellen.* I. Das Wasser der Schwefelquelle zu Wellendorf bei Osnabrück gehört zu den stärkeren Schwefelquellen und hat eine Temperatur von 15,1°; es enthält im Liter:

Schwefelwasserstoff	0,037 08 g	Saures kohlens. Calcium . .	0,069 00 g
Schwefelsaures Calcium . .	0,011 80 g	Saures kohlens. Magnesium .	0,044 80 g
Schwefelsaures Natrium . .	0,426 00 g	Saures kohlens. Eisenoxydul	0,000 73 g
Chlorammonium	0,000 77 g	Kieselsäure	0,013 52 g
Chlorkalium	0,021 06 g	Thonerde	0,002 89 g
Chlornatrium	0,725 06 g	Schwefelnatrium	0,058 70 g
Kohlensaures Natrium . .	0,611 77 g		

Ferner 48,2 ccm Gase, welche bestehen aus:

Kohlensäure . .	26,3 Volumprozenten	Sauerstoff . . .	0,4 Volumprozenten
Schwefelwasserstoff	24,4 Volumprozenten	Stickstoff . . .	48,9 Volumprozenten

II. Das Wasser der Germaniaquelle zu Schwalheim in Hessen entspricht einem erdig-muriatischen Säuerling und fällt durch hohen Lithion- und Kohlensäuregehalt auf. Es enthält in 1 l:

Chlornatrium	1,3572 g	Saures kohlens. Magnesium	0,1916 g
Chlormagnesium	0,1376 g	Saures kohlens. Eisenoxydul	0,0035 g
Chlorkalium	0,0676 g	Saures kohlens. Manganoxydul	0,0003 g
Chlorlithium	0,0073 g	Thonerde	0,0020 g
Chlorammonium	0,0046 g	Kieselsäure	0,0160 g
Schwefelsaures Natrium	0,0769 g	Titansäure	0,0003 g
Salpetersaures Natrium	0,0017 g	Oxydierbare Substanz	0,0056 g
Phosphorsaures Natrium	0,0004 g	Freie Kohlensäure	2,8835 g
Saures kohlens. Calcium	0,8125 g		

Ferner 1030,4 ccm Gase, welche aus 97,97 Volumprozenten Kohlensäure, 0,30 Volprozenten Sauerstoff u. 1,73 Volumprozenten Stickstoff bestehen. (Schluſs folgt.) (Chem.-Ztg. **17**. 1361. 20/9.) FROMM.

Analytische Chemie.

Otto Vogel, *Über die Anwendung der Leuchtgassauerstoffflamme zu spektralanalytischen Mineraluntersuchungen.* Viele Mineralien bedürfen, um auf spektralanalytischem Wege unter Anwendung der Bunsenflamme ihre Bestandteile erkennen zu lassen, erst einer mehr oder weniger umständlichen Aufschlieſsung. Bei Anwendung höherer Hitze, wie sie am bequemsten durch die Leuchtgassauerstoffflamme geliefert wird, werden jedoch direkt eine ganze Reihe von Elementen sichtbar, deren Spektren man sonst nur mit Hilfe des elektrischen Funkens erhalten konnte. Die erhaltenen Spektra stehen in der Mitte zwischen Bunsenflamme- u. Funkenspektrum. Es werden ziemlich dieselben Linien sichtbar, wie im Funkenspektrum, ihre Helligkeit nähert sich aber mehr der des gewöhnlichen Flammenspektrums, nur sind die Linien im stärker brechbaren Teil intensiver, im schwächer brechbaren Teil weniger hell. Die meisten Mineralien kommen zum Schmelzen u. sind dann ja bekanntlich durch Säuren leichter angreifbar. Besonders zur Erkennung geeignet sind für:

Bunsenflamme:	Leuchtgassauerstoffflamme:	
Natrium	Barium	Mangan
Kalium	Borsäure	Blei
(Lithium)	Lithium	Kupfer
Strontium	Indium	Wismut
Calcium	Thallium	(Antimon)
Barium	Rubidium	(Zinn)
	Cäsium	(Magnesium).

Funke:	Absorption:	
Zink	Magnesium	Nickel
Kadmium	Aluminium	Chrom
Quecksilber	Eisen	Uran
Silber	Kobalt	(Mangan)
(Magnesium)		

Vf. untersuchte eine groſse Reihe von Mineralien mittels der Leuchtgassauerstoffflamme. Es zeigte sich dabei, daſs das Lithium viel verbreiteter ist, als man bisher annahm und, wenn auch in geringer Menge, in fast allen (untersuchten) Mineralien und Gesteinen vorkommt. Das bisher rätselhafte Vorkommen desselben in den Salzbrunner Mineralwässern lieſs sich so auf seinen Ursprung zurückführen. In den Staſsfurter Abraumsalzen, Karnallit, Kainit, Kieserit, Polyhalit und Sylvin ist merkwürdigerweise kein Lithium aufzufinden. Zur spektralanalytischen Auffindung

des Magnesiums und Aluminiums empfiehlt Vf., dieselben an organische Farbstoffe, in diesem Falle am besten an Alkanna- und Blauholzfarbstoff zu binden und die Absorptionsspektren der Lsgg. zu beobachten.

Zur Erzeugung der Leuchtgassauerstoffflamme bedient sich Vf. des LINNEMANN'schen Brenners. Derselbe mufs so reguliert werden, dafs ungefähr 1 cm über der Ausströmungsöffnung eine Einschnürung stattfindet. Bei zu geringer Sauerstoffzufuhr erhält man natürlich Kohlenstoffspektrum, worauf zu achten ist. Sauerstoff benutzte Vf. in komprimierter Form, wie er jetzt im Handel ist, unter Anbringung eines bequem zu regulierenden Druckreduzierventils an dem Cylinder. Statt der schnell abschmelzenden Platindrähte benutzte Vf. zur Einführung der Substanz in die Flamme. Stäbchen aus Retortenkohle von 2—3 cm Durchmesser oder, wo der Calciumgehalt derselben, der sonst natürlich berücksichtigt werden mufs, störend wirkt, Stahldrahtstäbchen. (Z. anorg. Ch. **5**. 42—62. 18/9. [17/7.] Spektralanal. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.) MUHLERT.

P. Jannasch und **K. Aschoff**, *Über die quantitative Trennung von Jod, Brom und Chlor, sowie im besonderen über die Bestimmung des Broms in natürlichen Salzsoolen und Mutterlaugen.* Vff. haben ihre früher (**92**. I. 763 u. 919) veröffentlichte Methode der quantitativen Abscheidung und Austreibung des Broms neben Chlor durch $KMnO_4$ in essigs. Lsg. verbessert. Man darf nicht zu wenig Essigs. anwenden und mufs kräftig, am besten im Dampfstrome, destillieren, damit das Brom rasch und vollständig abdestilliert. Die besten Mengenverhältnisse sind je 0,25 g KBr u. NaCl, gel. in 50 ccm W. und verd. mit 60 ccm 30%ig. Essigs. und dann mit einer gesättigten Lsg. von 1 g $KMnO_4$ versetzt, 1 Stunde im Dampfstrom destillieren. Hinter das birnenförmige, dünnwandige Absorptionsgefäfs schalten Vff. noch ein ebenfalls mit alk. H_2O_2-Lsg. gefülltes PELIGOT'sches Rohr ein. Die Methode erwies sich nun als sehr brauchbar. Bei Anwendung derselben für Salzmutterlaugen ist nur darauf zu achten, dafs keine zu konzentrierte Laugen angewandt werden. Der von Vff. beschriebene Apparat eignet sich auch zum Abdestillieren von Blaus. aus Fll. (Z. anorg. Ch. **5**. 8—12. Heidelberg. Univ.-Lab.) MUHLERT.

L. Lang, *Zur Bestimmung des Stickstoffs im Leuchtgase.* Mangels eines expeditiven Verfs. der N-Bestimmung wurde diese in der Betriebskontrolle nur selten ausgeführt. Die Leuchtkraftabnahme eines Gases ist häufig auf einen zu hohen N-Gehalt zurückzuführen, zumal jetzt, wo die Reinigung des Gases unter Zusatz geringer Luftmengen immer mehr eingeführt wird. C. H. NEW läfst zur N-Bestimmung die Basen und schweren KW-stoffe durch H_2SO_4 absorbieren, leitet das Gas über glühendes CuO und bestimmt in dem aus CO_2 und N bestehenden Gasgemisch nach Absorption der CO_2 volumetrisch N. An Stelle dieses zeitraubenden Verfs. schlägt Vf. für technische Zwecke das folgende vor: Man mifst ca. 20 ccm des Leuchtgases in der BUNTE'schen Bürette ab, setzt nach dem Verf. von LEYBOLD 125 ccm Luft zu, explodiert in der HEMPEL'schen Explosionspipette, absorbiert alle CO_2 und allen O und liest das Volum des restierenden N ab. Der Überschufs dieses Volums über das aus dem Luftzusatze berechnete N-Volum giebt den in dem angewandten Gas-Volum vorhanden gewesenen N an, der dann noch auf Volumprozente umgerechnet wird. Die Bestimmung ist in $^1/_4$ Stunde ausgeführt. — Vf. fand nach diesem Verf. in Leuchtgasproben: 2,60, 3,75, 3,65, 3,9, 4,1% N. (J. f. Gasbel. **36**. 493—94. Bremen.) HEFELMANN.

H. Gilbert, *Zur Bestimmung der Borsäure und Analyse des Boronatrocalcits und Pandermits.* 1. Qualitativer Nachweis von B_2O_3. Die Braunfärbung des Curcumapapiers ist nach SIMMLER noch bis $^1/_{10\,000\,000}$ mg B_2O_3 empfindlich ($^1/_{10\,000\,000}$ g B_2O_3? D. Ref.). Die Grünfärbung der Flamme beim Anzünden einer nach Zusatz von H_2SO_4 mit A. übergossenen B_2O_3-haltigen Substanz ist nicht besonders empfind-

lich und giebt bei Ggw. von Cu-Salzen und von Chloriden leicht zu Täuschungen Anlafs. Aufserst empfindlich sind dagegen die Flammenfärbungen, welche auf der Überführung von B_2O_3 in BF_3 (0,01 mg B_2O_3 noch nachweisbar), und nach ROSENBLADT in Überführung in Borsäuremethyläther beruhen. ROSENBLADT leitet durch ein Gemenge von Methylalkohol, H_2SO_4 und der B_2O_3-haltigen Substanz H, zündet das ausströmende Gas an und beobachtet die grüne Flamme durch das Spektroskop. B_2O_3 zeigt im Spektrum vier gleich breite und in gleichen Abständen von einander befindliche Linien. Vf. erzielt schon bei Ggw. sehr geringer Mengen von B_2O_3 ein kräftiges B_2O_3-Spektrum, indem er durch ein in einer kleinen Waschflasche befindliches Gemisch von konz. H_2SO_4, CaF_2 u. B_2O_3-haltiger Substanz trocknen H leitet u. die grüne Flamme spektroskopisch unters. — 2. Quantitative Bestimmung von B_2O_3. Vf. scheint die direkten Methoden zu verwerfen u. eine exakt ausgeführte Differenzanalyse zu bevorzugen, zumal sie in vielen Fällen eine wertvolle Kontrolle der Analyse abgiebt. — 3. Analyse des *Boronatrocalcits* (Ulexit, Boraxkalk) und *Pandermits* (Priceït). Der Boronatrocalcit aus Südamerika und der türkische Pandermit sind die wichtigsten B_2O_3-Materialien. Der Boraxkalk, besonders der von der Westküste, enthält häufig Einschlüsse von Gips, Glauberit und NaCl, während der argentinische Boraxkalk von der Sierra de Cachi reiner ist und durchschnittlich 40% B_2O_3 enthält. a. Wasser. 5 g Substanz glüht man mit einfacher Bunsenflamme im bedeckten Porzellantiegel; b. Sand. 10 g werden mit 50 ccm HCl (D. 1,12) und 100 ccm W. im Becherglas gekocht, das ungel. und als Sand in Rechnung gebracht. Das Filtrat wird auf 500 ccm gebracht; c. 100 ccm des salzsauren Filtrats werden zur Überführung in Sulfate in einer gewogenen Pt-Schale zunächst etwas eingedampft und unter Zusatz von 21 ccm reiner 40%ig. HF und 5 ccm (1 + 2) verd. H_2SO_4 über einer 1 cm hohen leuchtenden Bunsenflamme, die sich 10 cm unter dem Boden der Schale befindet, bis zur Ölkonsistenz abgeraucht. Darauf verstärkt man die Flamme und glüht die Salzmasse zur Verflüchtigung der freien H_2SO_4, zuletzt $^1/_2$ Minute über dem Gebläse. Der Rückstand ($CaSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, Fe_2O_3 und Al_2O_3) wird gewogen, mit sd. verd. HCl gel. und aus der Lsg. Fe_2O_3 und Al_2O_3 mit NH_3 abgeschieden. Im Filtrate von Fe_2O_3 und Al_2O_3 bestimmt man wie üblich CaO und MgO. In weiteren 100 ccm der salzsauren Hauptlsg. bestimmt man SO_3. Cl bestimmt man durch Lösen von 2 g Boraxkalk in 10 ccm HNO_3 und 21 ccm W. und Titrieren nach VOLHARD; CO_2 in bekannter Weise aus dem Gewichtsverlust. P_2O_5 ist meist nur in Spuren zugegen. Subtrahiert man von dem Gew. der Sulfate CaO und MgO als Sulfate samt Fe_2O_3 und Al_2O_3, so erhält man Na_2SO_4 aus der Differenz. — Somit sind alle Nebenbestandteile bestimmt, und aus der Differenz zu 100 wird B_2O_3 berechnet, nachdem die dem Cl entsprechende Menge O in Abzug gebracht worden ist. — *Boronatrocalcit* (Boraxkalk) hat nach den Unterss. Vfs. die Zus. $Na_2O.2B_2O_3 + 2CaO.3B_2O_3 + 16H_2O$. Nach KRAUT enthält derselbe nur $15H_2O$; auch die häufig angeführte Formel:

$$Na_2O.2B_2O_3 + 2(CaO.2B_2O_3) + 18H_2O$$

ist unrichtig. — Mafsanalytische B_2O_3-Bestimmung in Boraxkalk. Ca-Borat u. Mg-Borat werden durch Behandeln mit $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. leicht in Carbonate übergeführt, so dafs man nach Verdampfen des $(NH_4)_2CO_3$ und Abscheiden der Carbonate das an B_2O_3 gebundene Na_2O titrieren kann. Eine direkte Titrierung des Boraxkalks mit Normalsäure ergiebt die an CaO und Na_2O gebundene B_2O_3. — Ausführung: 2 g Boraxkalk werden mit 50 ccm $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. (Reagens nach FRESENIUS) angerieben, nach zweistünd. Stehenlassen filtriert, das Filtrat in einer Pt-Schale zur Trockne gedampft und nach dem Wegglühen der NH_4-Salze derart titriert, dafs man das restierende Na-Borat mit ca. 5 ccm Normalsäure und 20 ccm W. l. und mit $^1/_5$Normallauge und Methylorange als Indikator austitriert. Na_2O ist als $Na_2B_4O_7$,

CaO als $2CaO.3B_2O_3$ zu berechnen. Das Verf. ist für technische Zwecke brauchbar. — *Pandermit* wird wie Boraxkalk analysiert. Formel des *Pandermits* nach Vf. $4CaO.5B_2O_3 + 7H_2O$, nicht $2CaO.3B_2O_3 + 3H_2O$. — Besonders reiner argentinischer Boraxkalk von der Sierra di Cachi hatte folgende Zus.:

$2CaO.3B_2O_3$	$Na_2O.2B_2O_3$	$MgO.B_2O_3$	$CaSO_4$	$CaCO_3$
39,17	23,65	0,19	0,12	0,05

NaCl	$Fe_2(Al_2)O_3$	Sand	Wasser	Summe
0,05	0,15	1,83	34,79	10000.

Pandermit von Panderma am Marmarameer ergab bei der Analyse:

$4CaO.5B_2O_3$	$CaSO_4$	$Ca_3P_2O_8$	SiO_2	$Fe_2(Al_2)O_3$	Wasser	Summe
81,54	0,10	0,06	0,02	0,15	18,13	100,00.

(Z. angew. Ch. 1893. 531—33. [28/6.*] Hamburg. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

J. Spüller und **S. Kalman**, *Chrombestimmung im Chromstahl und Chromeisenstein.* (Vgl. S. 338.) 2 g Chromstahlspäne werden auf dem Wasserbade mit 16 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 5) in bedeckter Schale gelöst und nach der Auflösung eingedampft. Die hierbei gewonnene Masse wird auf freiem Feuer calciniert, wobei die groben Stücke mit einem breiten Glasstabe zerdrückt werden. Die Sulfatmasse wird mit Hilfe eines Platinspatels und eines Glasstabes nunmehr in eine Silberschale übergeführt; die letzten Reste werden mit einem Stückchen feuchten Filtrierpapiers ausgewischt und samt dem Papier zur übrigen Masse gebracht. In der Silberschale wird die Sulfatmasse mit 4 g reinem, gepulvertem *Natriumsuperoxyd* und 8 g reinem gepulvertem Ätznatron gemengt und bis zum Eintreten der Rk. erwärmt. Nach Beendigung dieser Rk. wird die Temperatur bis zum Schmelzen gesteigert. Nach 15 Minuten werden abermals 4 g, nach weiteren 20 Minuten noch 2 g Natriumsuperoxyd eingetragen; nach $1^1/_4$ Stunde ist alles Chrom in chromsaures Natrium übergeführt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten ausgelaugt, in der Lsg. das mangansaure und eisensaure Natrium durch Natriumsuperoxyd, das überschüssige Natriumsuperoxyd durch CO_2 zersetzt und die Lsg. samt Nd. auf 1 l aufgefüllt. In einem aliquoten, abfiltrierten Teil dieser Lsg. kann nun das Chrom titrimetrisch nach der Methode von SCHWARZ bestimmt werden. (Schluſs folgt.) (Chem.-Ztg. **17**. 1360 bis 1361. 20/9. Lab. d. Poldi-Hütte Kladno.) FROMM.

Alexander R. Cushman, *Eine verbesserte Methode zur qualitativen Trennung von Quecksilber, Blei, Kupfer, Kadmium, Wismut, Arsen, Antimon und Zinn aus dem Gemisch ihrer Sulfide.* Die Methode unterscheidet sich von den üblichen nur dadurch, daſs die in W. lösliche Verb., welche entsteht, wenn man ein *Gemisch von Schwefelquecksilber und Schwefelzinn* mit Schwefelammon behandelt, besonders berücksichtigt wird. Man erwärmt die gemischten Sulfide der fünften und u. sechsten Gruppe mit gelbem Schwefelammon, filtriert durch ein trockenes Filter u. wäscht statt mit W. mit einer 10%igen Lsg. von Ammoniumnitrat, in welcher die Verb. der Sulfide von Zinn und Quecksilber nicht l. ist. Bei Behandlung des Rückstandes mit HNO_3 bleiben Quecksilber und Zinn ungelöst, und durch Königswasser wird Schwefelquecksilber gelöst, Schwefelzinn in unl. Metazinnsäure übergeführt. (School of Mines Quarterly. April 1893; J. anal. and applied Ch. **7**. 330—31. Juni.) BODL.

Arthur Bornträger, *Über die Bestimmung des Kupfers auf volumetrischem Wege mit Schwefelnatrium.* I. Titrierung des Cu mit Natriumsulfid bei Abwesenheit anderer Metalle. 1. Ausführung der Titrierung. Für das PELOUZE'sche Verf. empfahl MOHR Titrieren in der Kälte, KÜNZEL dagegen heiſses Titrieren. Da die Resultate durch die Größe des NH_3-Überschusses, die Dauer und die Höhe des Erhitzens beeinflufst werden können — ammoniakal. Cu-Lsgg. setzen

in der Hitze leicht CuO ab —, so titriert Vf. in der Kälte. Setzt man ammoniakal. Lsgg. reiner Cu-Salze nach und nach Na_2S-Lsg. zu, so fällt dunkelbraunes CuS voluminös aus; beim Umschütteln wird der Nd. dunkler und ballt sich zusammen. Zeigt die über dem Nd. stehende Fl. keine Blaufärbung mehr, so stellt man die Endreaktion an. — 2. Erkennung des Endpunktes der Titrierung. MOHR und KÜNZEL setzen beim Titrieren einen geringen Na_2S-Überschuſs zu und benutzen zur Erkennung desselben hydratisches ZnS, bezw. alkal. Pb-Lsg. Letztere erwies sich als empfindlicher als Nitroprussidnatrium. Vf. titriert auf völliges Verschwinden der Cu-Rk. und benutzt als Indikator entweder Na_2S oder K_4FeCy_6 und Essigsäure. Ist die Blaufärbung der Cu-Lsg. nach kräftigem Schütteln verschwunden, so filtriert man schnell ab und prüft das Filtrat mit K_4FeCy_6 und Essigsäure. Tritt noch Rötung ein, so läſst man noch 0,1 ccm Na_2S-Lsg. zu etc. — 3. Cu-Lsg. von bekanntem Gehalte. Als solche verwendet Vf. die SOXHLET'sche Cu-Lsg. zur Zuckerbestimmung: 34,639 g $CuSO_4$ + 5aq. auf 500 ccm. Zur Titerstellung verwendet man 10 ccm, entspr. 0,1753 g Cu. — 4. Na_2S-Lsg. zum Titrieren. Man l. ca. 40 g käufliches Na_2S zu 1 l. Die Lsg. ist ihrer spontanen Zers. halber in ganz vollen Flaschen aufzubewahren und jedesmal vor ihrer Anwendung auf ihren Titer zu prüfen. — 5. Empfindlichkeit der Rkk. auf lösliche Sulfide und auf Cu. Wendet man Nitroprussidnatrium als Indikator an, so setzt man am besten keine NaOH-Lsg. zu einer ammoniakal. Fl. Mit diesem Indikator ist noch 0,1 ccm obiger Na_2S-Lsg., entspr. 0,0038 g $CuSO_4$ + 5aq. in 100 ccm Fl., nachweisbar. Mit alkal. Pb-Lsg. dagegen ist noch 0,02 ccm Na_2S-Lsg., entspr. 0,0008 g $CuSO_4$ + 5aq., in 100 ccm Fl. nachweisbar. Vf. benutzt als Indikator K_4FeCy_6 und Essigsäure.

II. Titrierung des Cu mit Na_2S bei Gegenwart von Zn. Titriert man Cu mit Na_2S bei Ggw. von Zn, so entsteht zwar neben CuS deutlich ein ZnS-Nd., allein beim Umschütteln verschwindet der ZnS-Nd. wieder, so lange noch Cu gel. ist. Cu wird also bis auf den letzten Rest gefällt, bevor Zn ausfällt. Auf 0,7 g $CuSO_4$ + 5aq. übte die Ggw. von 0,5 g $ZnSO_4$ + 7aq. noch keinen störenden Einfluſs aus. — 2. Bestimmung des Cu im Messing. Man l. das Messing in HNO_3, filtriert von SnO_2 ab, dampft das Filtrat zur Abscheidung des Pb mit H_2SO_4 ein, filtriert vom $PbSO_4$ ab, macht das Filtrat ammoniakalisch und titriert Cu mit Na_2S unter Anwendung von K_4FeCy_6 und Essigsäure als Indikator.

III. Wertbestimmung des Kupfervitriols des Handels. 1. Verunreinigungen und Verfälschungen des Kupfervitriols. Als industrielle Verunreinigungen des Kupfervitriols kommen vor: Fe, Zn, Al und Mg. Eine Verfälschung des kryst. Kupfervitriols, ohne dessen Farbe zu beeinträchtigen, ist kaum möglich, dagegen können dem blauweiſsen Kupfervitriolpulver Zusätze von Salzen oder Mineralien des Pb, Al, Zn, Ba, Ca, Mg, Na und K zugefügt werden, ohne daſs diese augenfällig werden. Durch die Ggw. von Pb, Ba und Ca wird der Vitriol teilweise unl.; $FeSO_4$ verrät sich durch eine rostbraune Asche. ZECCHINI fand als häufigste Verunreinigungen $FeSO_4$, $MgSO_4$ u. $ZnSO_4$, ALESSANDRI als Verfälschungsmittel Na_2SO_4, $ZnSO_4$ und $FeSO_4$; Vf. $ZnSO_4$, Gips und Al_2O_3. Der Nachweis der einzelnen fremden Stoffe ist nach bekannten Verff. leicht zu führen. — 2. Cu-Bestimmung im käuflichen Kupfervitriol. Man l. 5 g k. in 100 ccm W., kocht zur Oxydation des Fe mit HNO_3, übersättigt mit NH_3 und füllt auf 500 ccm auf. 50 ccm der filtrierten Lsg. titriert man mit Na_2S.

IV. Analyse einiger anderer Cu-haltiger Produkte, welche zur Bekämpfung der Peronospora vorgeschlagen werden. Ein Spezialmittel, Sulfostéatite cuprique genannt, bestand aus 90% CaO und 10% $CuSO_4$ + 5aq. Zwei andere Präparate enthielten neben $CaCO_3$ und $CaSO_4$ und $Cu(OH)_2$ Kupfervitriol (63—69%). Zur Analyse zieht man 5—20 g mit W. und HNO_3 heiſs aus, filtriert, wäscht aus, macht das Filtrat ammoniakalisch, bringt auf 500 ccm und

titriert 50 ccm mit Na_2S. „Antikryptogamisches Pulver" bestand aus Thon mit 1,5% $CuSO_4$ + 5 aq.

V. Analyse von $CuSO_4$ enthaltendem S. Solcher wird als „gekupferter Schwefel" zur Bekämpfung des Oïdiums und der Peronospora verwendet und ist ein Gemisch von S-Pulver mit $CuSO_4$ + 5 aq. In Italien gebraucht man meist Gemische mit 3—5% Kupfervitriol. Zur Analyse röstet Vf. 25—50 g ab, zieht den Rückstand mit verd. HNO_3 aus, macht ammoniakal. etc., wie oben.

VI. Analyse von Rohprodukten der Fabrikation von Kupfervitriol. Als Rohprod. hat dem Vf. nur Kupferhammerschlag mit 42—57% Cu vorgelegen. Man l. 5 g in verd. HNO_3, macht die Lsg. ammoniakal., bringt auf 500 ccm und titriert 25 oder 50 ccm mit Na_2S. (Z. angew. Ch. 1893. 517—24. Portici. Gabinetto di Tecnologia nella R. Scuola. Super. di Agricoltura.) HEFELMANN.

V. Villavecchia u. **G. Fabris**, *Über die Anwendung des Furfurols als Reagens zur Erkennung des Sesamöles in Ölmischungen.* Im Anschluſs an ihre frühere Mitteilung über den Nachweis des Sesamöles (**92**. II. 673) haben Vff. versucht, diejenige Verb. aus dem Sesamöl zu isolieren, welcher die BAUDOUIN'sche Zucker-HCl-Rk. eigentümlich ist. Man extrahiert diese Verb., indem man die Ba-Seife des Sesamöles mit A. erschöpft. Die alkoh. Lsg. wird eingedampft u. der Rückstand mit PAe. behandelt. Man erhält auf diese Weise: a. einen höheren Alkohol der Formel $C_{26}H_{44}O$, F. 137°, $[\alpha]_D^{20} = -34° 23'$ für c = 5,013; b. eine kryst. Verbindung der Formel $C_{11}H_{12}O_3$, F. 123°, $[\alpha]_D^{20} = +68° 36'$ für c = 24,45. Diese Verbindung nennen Vff. *Sesamin*. TOCHER erhielt aus Sesamöl eine Verb. $C_{18}H_{10}O_5$, F. 118°, die dem Sesamin der Vff. ähnlich sein sollte; c. ein dichtes, nicht kryst., N-freies Öl, das der Träger der BAUDOUIN'schen Rk. ist. — Früher schon hatten Vff. erwähnt, daſs die BAUDOUIN'sche Rk. nur bei Ggw. von Lävulose oder von Stoffen eintritt, die durch Säurewirkung Lävulose liefern, nicht aber, wenn andere Zuckerarten, wie Glykose, Maltose, Galaktose angewendet werden. Der hauptsächlichste Faktor dieser chromatischen Zuckerreaktion ist das Furfurol, das bei Einw. von HCl auf Lävulose und Saccharose gebildet wird. Man kann daher in der BAUDOUIN'schen Reaktion Saccharose oder Lävulose ebenso durch Furfurol ersetzen, wie es UDRANSKY für die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion u. WENDER für die WEPPER'sche Alkaloidreaktion vorgeschlagen haben. Da Furfurol für sich mit HCl eine ins Violett spielende Färbung liefert, so verwendet man eine sehr verd. Furfurollsg., 2 g in 100 ccm A. — Ausführung: In ein Probierglas bringt man 0,1 ccm 2%ig. alkoh. Furfurollsg., setzt 10 ccm des untersuchten Öles u. dann 10 ccm HCl (D. 1,19) zu, schüttelt das Ganze ½ Min. u. läſst dann stehen. Noch bei Ggw. von <1% Sesamöl ist die untere wss. Schicht deutlich karmoisinrot gefärbt; reines Olivenöl färbt die wss. Schicht entweder gar nicht oder schmutzig-gelb. — Oder man giebt in ein Probierglas mit 0,1 ccm Furfurollsg. 10 ccm des untersuchten Öles, darauf 1 ccm HCl (D. 1,19), schüttelt gut durch und fügt dann noch 10 ccm Chlf. zu, so daſs alles Öl gel. ist. Bei Ggw. von <1% Sesamöl wird die wss. Schicht karmoisinrot gefärbt; reines Olivenöl färbt die wss. Schicht nicht oder nur grünlich. — Olivenöle aus Toscana, Ligurien, Sicilien, Puglien, aus der Campagna u. aus Tunisi, ferner Erdnuſsöle verschiedener Provenienz, Raps-, Colza-, Mandel-, Cotton-, Nuſs-, Mohnöle und endlich Klauenöle, Walthrane und Fischthrane gaben die Rk. nicht. (Z. angew. Ch. 1893. 505—6. Rom. Labor. Centr. della Gabelle.) HEFELMANN.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle* (Forts. von Seite 667). Nach Verss. Vfs. erscheint das im Handel vorkommende Melissenöl entweder als ein reines Citronellaöl oder als ein Gemenge desselben mit Citronenöl. — 7. *Oleum Menthae crispae*. Reines, gutes Öl ergab bei der Rektifikation 90—93% Öl. Der Geruch des ersten Destillates ist terpenartig, der Destillate 2—7 menthaartig u. der

übrigen carvolartig. $FeCl_3$ giebt mit den Destillaten 4—11 eine rosae bis rotviolette Färbung; die Cineolreaktion fällt positiv aus; die übrigen Rkk. sind wenig saliant. (Forts. folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 545—49.) HEFELMANN.

D. Vitali, *Nachweis von Chloroform im Urin.* Das Verf. ist eine Abänderung des MARÉCHAL'schen, nach welchem ein Luftstrom durch den fraglichen Urin u. dann durch ein rotglühendes Porzellanrohr geleitet wird; das hierbei gebildete Chlor passiert eine Silberlsg. Vf. wendet einen Wasserstoffstrom an. Derselbe nimmt das Chlf. aus dem Urin auf u. verbrennt beim Anzünden das darin enthaltene Chlf. unter Bildung von Salzsäure. Hält man ein Messingdrahtnetz in die Flamme, so wird dieselbe bei Ggw. von HCl blaugrün. Man kann auch das Cu-haltige Verbrennungsprod. durch Ammoniak saugen oder durch eine $AgNO_3$-Lsg. Unter 18 Urinproben chloroformierter Personen konnte nur in einem Falle die Blaufärbung der Flamme, nie aber eine Färbung des NH_3 beobachtet werden. Achtmal entstand durch $AgNO_3$-Lsg. eine leichte Trübung durch Bildung von Silberchlorid. Derartige Urine zeigten nur eine schwach reduzierende Wirkung auf alkal. Cu-Lsg., ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. und in einigen Fällen auf Sublimat. Die reduzierenden Eigenschaften verblieben den Urinen auch dann, wenn das Chlf. durch den H_2-Strom entfernt war.

Danach scheint festzustehen, dafs Chloroform wenigstens in geringer Menge vom Organismus aufgenommen und verändert wird. Trichloräthylglykuronsäure ist die reduzierende Substanz, wie RUST glaubt, nicht; wahrscheinlich könnte sie die Trichlormethylglykuronsäure sein. Da diese Säuren sich beim Destillieren des Urins mit verd. Säuren in Trichloräthyl-, bezw. -methylalkohol spalten, so müfste man letztere im Destillat finden, was dem Vf. nie gelang. Die Urine enthalten also bisher noch unbekannte organische, chlorhaltige Verbb. (Bol. Chim. Farm.; Pharm. Ztg. **38**. 480—81.) PROSKAUER.

C. A. Neufeld, *Untersuchungen über Schweinefett und den Nachweis der gebräuchlichsten Verfälschungen desselben.* Die bisher veröffentlichten Unterss. über das Jodadditionsvermögen des Schweinefettes zeigen in ihren Resultaten grofse Verschiedenheit, welche teils durch Abweichung von den vorgeschriebenen Versuchsbedingungen, teils dadurch verursacht worden sind, dafs häufig das Fett von den verschiedensten Körperteilen genommen wurde. Das von WARREN modifizierte HÜBL'sche Verf. (**91**. I. 107. 220) liefert zu hohe Resultate. Bis jetzt hat man meist die Verfälschung des Schweineschmalzes mit Fetten berücksichtigt, welche die Jodzahl erhöhen, weniger solche, die sie erniedrigen (Nierenfett, Talg). Thatsächlich kommen solche Verfälschungen des Schweinefettes vor; sie betreffen weniger das ausländische, als einheimische Prod. Vf. hat solche Fette untersucht.

Reines Schweinefett, nach der ursprüngl. HÜBL'schen Vorschrift unters., ergab bei Darmfett etwas niedrigere Jodzahlen, als beim Bauchfett, nämlich im Mittel 49,3 gegenüber 50,3 (vgl. auch **92**. II. 274, AMTHOR u. ZINCKE, **92**. I. 1050, SPAETH, **93**. I. 707). Man wird nach des Vfs. Ergebnissen als Minimalgrenze für die Beurteilung unseres einheimischen Schweinefettes die Mimimalgrenze für die Jodzahl auf 46, die Maximalgrenze auf 61 festsetzen können. In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, das Verhalten gegen Reagenzien (BECCHI, WELMAN'S, **92**. I. 343. 417) ins Auge zu fassen. Gegen WELMAN Reagens verhielten sich sämtliche vom Vf. ausgelassenen Fette indifferent, gegen BECCHI's Reagens sehr verschieden. Man kann die Rk. nur als entscheidend ansehen, wenn sich das reduzierte Silber an der Oberfläche abscheidet. Frisch ausgelassene Fette gaben mit äth. $AgNO_3$-Lsg. nur eine ins Rotbraune gehende Farbenänderung, nach mehrtägigem Stehen waren sie indifferent.

Vf. hat auch mkr. vergleichende Unterss. angestellt unter Zugrundelegung der GOSKE'schen Vorschrift (**92**. II. 945). Die Angaben des letzteren kann er bestätigen; jedoch ist die mikr. Differenzierung keine scharfe (ZUNE, **92**. II. 671), so dafs man

dieselbe nicht zum Nachweis von Verfälschungen des Schweinefettes mit Rinderfett heranziehen kann. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 452—62. München. Kgl. Unters.-Anstalt.) PROSKAUER.

Gay, *Beiträge zur Gehaltsbestimmung und Darstellung der Jodoformgaze.* Vf. schlägt zur Bestimmung von CHJ_3 in der Jodoformgaze vor, ein ganzes Stück (1 m) oder mindestens $^1/_2$ m Gaze in Arbeit zu nehmen, aufzurollen u. im SOXHLET'schen Extraktionsapparat mit so viel A. zu übergiefsen, dafs es davon bedeckt ist. In den Kolben bringt man so viel KOH, als man CHJ_3 in der Gaze vermutet (bei 10%ig. Gaze, von der 1 m 35—40 g wiegt, ca. 4 g) und etwas A. Man erschöpft nun die Gaze mit A. unter Erwärmen am Rückfluſskühler. Das CHJ_3 wird von der alkoh. KOH-Lsg. schnell zers. Die alkoh. Fl. bringt man nach vollendeter Extraktion mit W. auf 250 ccm und titriert 10 ccm der Lsg. mit Normal-$AgNO_3$-Lsg. Blinde Verss. mit CHJ_3 ergaben 3,5% CHJ_3-Verlust. — Zur Darstellung der Jodoformgaze verwendet Vf. als Lösungsmittel ein Gemisch von A. und Benzin, in welchem sich auch die Appretur l. (? D. Ref.). Die Fl. muſs ganz von der Gaze aufgenommen werden. Bevor die Gaze trocken ist, wird sie zusammengelegt, um auch hierbei Verluste zu verhüten. Trotzdem treten Verluste von 10—15% CHJ_3 auf, weshalb Vf. ebensoviel mehr zum Imprägnieren verwendet. (Rép. de Pharm.; Pharm. Ztg. **38**. 550.) HEFELMANN.

D. P. Konowalow, *Über Mehluntersuchung.* Vf. untersuchte 19 Proben Mehl und 3 Proben Roggenkorn, welche von der Petersburger Stadtkommune während des Hungerjahres 1891 zur Regulierung des Brotpreises angekauft worden und später als „PUCHERT'sches Mehl" berüchtigt waren. — 1. Wasser wurde im HEMPEL'schen Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt durch 24stünd. Stehenlassen. — 2. Asche. Wie üblich. — 3. Mineralische Zusätze. Im RAKOWITZ'schen Apparat mit reinem Chlf. — 4. Unkräuter. Durchschlagen durch eine Reihe von Sieben mit 12, 25, 30 und 35 Öffnungen auf 1 Lin.-Zoll. — 5. Mikr. Prüfung gröfstenteils mit der ZEISS'schen Lupe. — 6. Farbe des durch ein Sieb mit 35 Öffnungen auf 1 Lin.-Zoll geschlagenen Mehlanteils. Staub liefs sich durch dessen dunkle Farbe erkennen. Beobachtet wurde auf schwarzer Platte. — 7. Cellulose. Nach STOHMANN-HOLDEFLEISS. — 8. N wie üblich. — 8. Mutterkorn nach SININ und 10. Kornrade nach PETERMANN. Das Verf. von VOGEL zur Best. der Kornrade versagte. Nach PETERMANN liefs sich noch $^1/_2$% Rade durch das Kornradesaponin nachweisen (Schäumen beim Schütteln und bitterer Geschmack). Nach SININ kann man nur 1% und mehr Mutterkorn nachweisen. Mit Hilfe von Vergleichstypen mit $^1/_4$, $^1/_2$ und 1% Kornrade und Mutterkorn liefs sich durch die ZEISS'sche Lupe noch der Gehalt von weniger als 1% Mutterkorn und weniger als $^1/_2$% Rade schätzen. Ein Mehl mit mehr als $^1/_2$% Rade oder Mutterkorn wird als schädlich erachtet. Alle Proben enthielten weniger als 1% dieser Verunreinigungen: einige ca. 0,5%, andere $< 0{,}25$%. Zur Schätzung des Mutterkorns diente die Zahl der schwarzen Epidermiszellen. Beim Schütteln des Mehles mit Chlf. sinkt Rade nieder; aus der Menge des Nd. läfst sich die Rade ebenfalls schätzen. Zu beachten ist, dafs auch die schwarzen Epidermiszellen von Buchweizen und Winde mit fallen. Die Mehle enthielten 14—18% Wasser, waren also aus ungetrocknetem Getreide gemahlen; Anfeuchtung liefs sich nicht nachweisen. Die Asche betrug in Maximo 3% (1% Zusatz von Mineralien). Mehl mit 1% Sand knirschte fühlbar zwischen den Zähnen. Viele Mehle hatten ein kleieähnliches Aussehen, waren aber frei von Kleiezusatz; sie enthielten viel Unkräuter und waren unvollkommen gereinigt worden. — Die Unverdorbenheit wurde nach KUNKEL durch äufseres Ansehen, Geschmack und Geruch bestimmt. Ferner wurde eine mit W. angeriebene Probe in einem verschlossenen Glase hingestellt und geschüttelt. Trat beim Öffnen ein scharfer Geruch

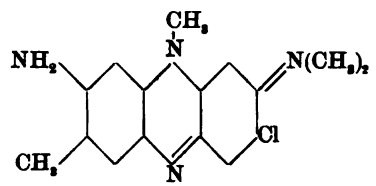
auf, so wurde das Mehl beanstandet. Weiterhin wurden noch die Farbe kleieartiger Schalen bei der Chlf.-Probe, die Farbe des Chlf., das Verhalten zu NESSLER's Reagens und die etwaige Entwicklung von Trimethylamin bei Einw. von NaOH-Lsg. bei der Beurteilung verwertet. (Pharm. Z. f. Rußland **32**. 549—52.) HEFELMANN.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.* Die α-Naphtylamintrisulfosäure, welche beim Nitrieren u. Reduzieren der Naphtalintrisulfosäure des Patentes Nr. 38 281 entsteht, und welche die Konstitution $\alpha_1\beta_2\beta_3\alpha_4$ besitzt, liefert beim Verschmelzen mit 2 Teilen Ätznatron im offenen Gefäß bei 180—190° oder beim Erhitzen mit 1—2 Teilen 40%iger Natronlauge unter Druck bis auf 210° glatt die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure, ohne daß die Amidogruppe angegriffen wird. Beim Eingießen der Schmelze in die berechnete Menge verd. Salzsäure scheidet sich das saure Natronsalz der Amidonaphtolsulfosäure in zarten Nädelchen aus. Die Lösungen dieses Salzes werden durch ammoniakalische Silberlsg. reduziert, durch Eisenchlorid- oder Chlorkalklsg. braunrot gefärbt; auf Zusatz von mehr Chlorkalklsg. tritt nahezu vollständige Entfärbung ein. Salpetrige Säure führt die neue Amidonaphtoldisulfosäure in ein Diazoderivat über. Ihre alkal. Lsgg. besitzen eine blaurote Fluoreszenz. Beim Erhitzen mit 5%iger Natronlauge unter starkem Druck spaltet sie Ammoniak ab und geht in eine Dioxynaphtalindisulfosäure über. Mit Diazobenzol und seinen Homologen liefert die neue Säure eine blaustichige rote, mit Tetrazoverbb. wertvolle blaue Farbstoffe. Die Säure soll zur Darst. von Azofarbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 806. DRP. 69 722. 3/8. 90.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Azofarbstoffen aus einer neuen Dioxynaphtalindisulfosäure.* Wenn man auf die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalindisulfosäure des Patentes 67 563 Diazoverbb. einwirken läßt, so entstehen ponceaurote bis blauviolette Azofarbstoffe, welche durch ihr Egalisierungsvermögen ausgezeichnet sind. Dieselben unterscheiden sich außerdem wesentlich von den übrigen Azofarbstoffen dadurch, daß mit ein und demselben Farbstoff mit Hilfe des gleichzeitigen Zusatzes von verschiedenen Metallsalzen zur Färbeflotte oder zur Druckfarbe oder durch nachherige Einw. von Beizen die verschiedenartigsten Nuancen von Kochenillerot bis zum tiefsten Schwarz hergestellt werden können. Die Farbstoffe werden deshalb auch als „Chromotrope" bezeichnet. Dieses eigentümliche Verhalten tritt besonders bei Anwendung von Chrombeizen hervor. (Patentbl. **14**. 701. DRP. 69 095. 14/5. 90.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung roter bis violetter basischer Phenazinfarbstoffe.* Bei der Einw. von Nitrosodimethylanilin (oder bei gemeinsamer Oxydation mit 1 Mol. p-Amidodimethylanilin) auf m-Amidodimethyl-p-toluidin entsteht zunächst ein grünes Indamin, das beim Erwärmen unter Abspaltung einer Methylgruppe in einen Azinfarbstoff von folgender Zus. übergeht:



Der Farbstoff löst sich in W. mit fuchsinroter Farbe; das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz krystallisiert aus verd. Salzsäure in grünen Nadeln. Die Farbe der wss. Lsg. des Farbstoffs wird durch überschüssiges Alkali nicht verändert, viel Mineralsäure färbt dieselbe blau. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff reinblau.

Aus Nitrosodiäthylanilin erhält man einen etwas blaueren Farbstoff. Die Produkte eignen sich besonders zum Färben und Drucken tannierter Baumwolle. (Patentbl. **14**. 725. DRP. 69 188. 15/8. 91.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung eines Säurefarbstoffes der Malachitgrünreihe.* Durch Einw. von m-Oxybenzaldehyd auf Äthylbenzylanilinsulfosäure nach dem Verf. des Patentes Nr. 46 384 entsteht eine Disulfosäure des Diäthyldibenzyldiamido-m-oxytriphenylmethylmethans. Diese liefert beim Oxydieren und Weitersulfurieren eine Tetrasulfosäure des Carbinols, welche als alkaliechter, blaugrüner Säurefarbstoff von Bedeutung ist. Man kann bei der Herstellung desselben auch die Methandisulfosäure erst weitersulfurieren und dann oxydieren. Die Kondensation erfolgt unter Anwendung von Chlorzink beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbad, die Oxydation in der Kälte mittels Bleisuperoxyd u. Schwefelsäure; zur Sulfurierung verwendet man Schwefelsäuremonohydrat bei einer Temperatur von 50—60°. (Patentbl. **14**. 725. DRP. 69 199. 6/12. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von o-Amidoditolylamin.* Während nach den Angaben in den Ber. d. D. chem. Ges. **17**. 472 durch Behandlung von p-Azotoluol mit Zinnchlorür p-Tolidin erhalten wurde, entsteht durch Einw. von Zinnchlorür auf p-Hydrazotoluol das o-Amidoditolylamin. Die Base wird durch Natronlauge aus der Reduktionsflüssigkeit abgeschieden und aus A. umkrystallisiert, F. 109°. Mit salpetriger Säure liefert sie eine Amidoverbb. (Patentbl. **14**. 747. DRP. 69 250. 9/3. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung eines Naphtoltrisulfosäuremonamids aus der im Patente Nr. 38 281 beschriebenen Naphtalintrisulfosäure.* Behandelt man die Naphtosultondisulfosäure des Patentes Nr. 56 058 bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 bis 3 Teilen wss. Ammoniak von 20%, so erhält man das Ammoniumsalz des Naphtoltrisulfosäuremonamids. Dasselbe wird durch A. aus der Lsg. als citronengelbes Pulver gefällt. Beim Kochen der wss. Lsg. entweicht, unter Rückbildung von Naphtoltrisulfosäure, Ammoniak; mit Alkali erfolgt die Umwandlung rasch und vollständig. Mit Diazoverbb. vereinigt sich das Naphtoltrisulfosäuremonamid zu Farbstoffen, welche sich durch eine besonders blaustichige Nuance auszeichnen. (Patentbl. **14**. 772. DRP. 69 518. 11/5. 90.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung der m-Diamidodiphensäure und der Diphenylindicarbonsäure aus m-Nitrobenzaldehyd.* Beim Erhitzen von m-Nitrobenzaldehyd mit Natronlauge von 40° B. und Zinkstaub entstehen die Natronsalze der m-Diamidodiphensäure und der Diphenylindicarbonsäure. Die beiden Säuren lassen sich sich durch Behandeln der Lsg. mit Salzsäure leicht trennen, indem hierbei die Diphenylindicarbonsäure als schwer lösliches Chlorhydrat sich ausscheidet. Aus dem Filtrat läßt sich die m-Diamidodiphensäure nach Zusatz von Natriumacetat durch Salzsäure ausfällen. Die Diphenylindicarbonsäure läßt sich aus den Lsgg. ihrer Salze durch Essigsäure in Form eines gelb gefärbten, in allen Lösungsmitteln unl. Nd. abscheiden. Ihr Blei- und ihre Erdalkalisalze sind farblose, unl. Ndd. Mit Nitrit liefert sie eine schwer lösliche Tetrazoverbindung, welche mit Aminen, Phenolen etc. Farbstoffe liefert. (Patentbl. **14**. 772. DRP. 69 541. 14/10. 92.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung von zwei isomeren Dioxynaphtoësäuren aus der β-Oxynaphtoësäure vom F. 216°.* Beim Behandeln der β-Naphtolcarbonsäure vom F. 216° mit konz. Schwefelsäure bei höherer Temperatur entstehen zwei isomere β-Oxynaphtoëmonosulfosäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kalk- und Natronsalze in W. charakteristisch unterscheiden. Werden dieselben mit Ätznatron verschmolzen, so bilden sich die entsprechenden Dioxynaphtoësäuren, und zwar erfolgt die Umwandlung der schwer löslichen β-Oxynaphtoëmonosulfosäure bei ca. 180°, die der leichter löslichen bei 280°. Die beiden Dioxynaphtoësäuren verhalten sich im allgemeinen sehr ähnlich; durch Behandlung mit Schwefelsäure erhält man Sulfosäuren, welche, ebenso wie die Carbonsäuren selbst, zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 748. DRP. 69 357. 19/8. 92.)

Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, *Darstellung einer β-Amidooxynaphtoësulfosäure.* Das Ausgangsprod. für die β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure

bildet die β-Amidonaphtoëdisulfosäure. Man erhält die letztere am zweckmäfsigsten aus der β-Oxynaphtoëdisulfosäure des Patentes Nr. 67 000, indem man diese mit 2 Tln. konz. Ammoniakflüssigkeit etwa 10 Stdn. lang auf 240—280° erhitzt. Die so erhaltene Amidonaphtoëdisulfosäure ist in salzsäurehaltigem W. wl. und enthält eine diazotierbare Amidogruppe. Beim Verschmelzen dieser Verb. mit 2 Tln. Ätznatron oder Kali auf 200—240° in offenen oder geschlossenen Gefäfsen entsteht die β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure; sie scheidet sich beim Eintragen der Schmelze in verd. warme Salz- oder Schwefelsäure als graue, krystallinische M. ab. Sie bildet weifse, in W. äufserst wl., dicke, zu Rosetten vereinigte Prismen. Ihre Alkalisalze sind dagegen sehr l. in W. und zeigen dunkelgrüne Fluoreszenz. Sie enthält eine diazotierbare Amidogruppe und liefert mit salpetriger Säure eine gelblich gefärbte Diazoverb. Die β-Amidooxynaphtoëmonosulfosäure soll zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden. (Patentbl. **14**. 806. DRP. 69 740. 8/9. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von δ-Amidonaphtol aus δ-Amidonaphtalinsulfosäure.* Die CLEVE'sche δ-Naphtylaminmonosulfosäure liefert beim Verschmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge Ätznatron bei 240—260° in offenen oder geschlossenen Gefäfsen das $\alpha_1\beta_4$-Amidonaphtol. Es krystallisiert aus h. W. in flachen Prismen, die bei 206° schmelzen; in A. ist es ll., in Ä. zwl.; die wss. Lgg. der Salze fluoreszieren violett. Mit Diazoverbb. bildet es Azofarbstoffe; mit Nitrit liefert es eine Diazoverb., welche sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen vereinigt. Beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen Amidonaphtolsulfosäuren. (Patentbl. **14**. 772. DRP. 69 458. 4/6. 91.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von beizenfärbenden Disazofarbstoffen aus Diamidosalicylsäure.* Aufser mit den im Hauptpatent genannten Komponenten verbindet sich die Diamidosalicylsäure mit einer Reihe weiterer Phenole, Amidophenole, Diamine, Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren zu wertvollen Disazofarbstoffen, deren Nuancen von gelbbraun bis violettschwarz reichen. Die Diamidosalicylsäure vermag auch sogen. gemischte Disazofarbstoffe zu bilden, wenn man dieselbe zunächst mit 1 Mol. eines Phenols oder Amins vereinigt u. das so dargestellte Zwischenprod. dann auf ein zweites Mol. einer Komponente einwirken läfst. Diese Farbstoffe erzeugen auf Wolle mit Hilfe von Chrombeizen waschechte und walkechte bordeaux bis schwarze Töne. (Patentbl. **14**. 701. DRP. 69 166. 10/8. 92. — Zus.Pat. zu 68 303. 11/6. 92.; C. **93**. II. 311.)

Dahl & Comp., Barmen, *Darstellung wasserlöslicher Induline.* Verschmilzt man die in der Patentschrift Nr. 60 426 charakterisierten Zwischenprodukte der Indulinschmelze mit p-Phenylendiamin, so entstehen zwei neue wasserlösliche Induline, welche sich sowohl durch ihre verschiedene Nuance, als auch durch ihre Löslichkeit wesentlich von einander unterscheiden. Für die technische Darstellung ist jedoch eine Isolierung und Trennung der Indulinzwischenkörper nicht erforderlich; man kann vielmehr direkt dem Schmelzprod. die nötige Menge p-Phenylendiamin zufügen und den Schmelzprozefs bei 160—185° dann zu Ende führen. Die so erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich von denjenigen des Patentes Nr. 54 617 durch ihre rote Nuance und sind durch ihre Echtheit gegen Seife, Licht und Luft ausgezeichnet. (Patentbl. **14**. 701. DRP. 69 096. 28/7. 91.)

Kern & Sandoz, Basel, *Darstellung eines violettschwarzen Farbstoffes aus β_1-Amido-α_1-naphtolmonosulfosäure.* In dem Verf. des Hauptpatentes läfst sich die daselbst als Ausgangsmaterial benutzte $\beta_1\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtolsulfosäure mit demselben Erfolge durch das Einwirkungsprodukt von rauchender (10%ig.) Schwefelsäure auf $\beta_1\alpha_1$-Amidonaphtol ersetzen. Dasselbe unterscheidet sich nur durch die Stellung der Sulfogruppe von dem erstgenannten Prod., gleicht jedoch im übrigen völlig der $\beta_1\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtolsulfosäure. Auch hier erhält man bei der Oxydation der alkal. Lsg. mit dem Sauerstoff der Luft einen violettschwarzen Farbstoff, der sich leicht in warmem Wasser löst und auf chromierter Wolle licht- und walkechte Färbungen erzeugt. (Patentbl. **14**. 747. DRP. 69 228. 20/5. 92. — Zus.-Pat. zu 63 043. 23/9. 91.; C. **92**. II. 887.)

F. W. Schmidt, München, *Darstellung eines blaufärbenden Farbstoffes aus molybdänsaurem Ammoniak und Phosphorsäure.* 100 Teile molybdänsaures Ammon

werden mit 250 Teilen Phosphorsäure 4—5 Stunden lang geschmolzen. Der so erhaltene farblose Kuchen, der sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst, besteht aus Molybdänimetaphosphat, der Farbstoff selbst aus Molybdäniphosphat. Letzterer färbt Wolle und Seide direkt, Baumwolle unter Anwendung von Aluminiumacetat oder Ferriacetat. (Patentbl. **14**. 772. DRP. 69 410. 29/4. 92.)

A. Einhorn, München, *Darstellung von Farbstoffen aus Cinchonidin und alkyliertem Amidobenzhydrol.* Durch Erwärmen von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Cinchonidin in konz. Schwefelsäure auf 50—60° entsteht das Sulfat einer Leukobase, welche beim Versetzen mit Natronlauge als zähes Harz sich abscheidet und beim Oxydieren mit Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Lsg. einen grünen Farbstoff liefert, welcher tannierte Baumwolle blaugrün anfärbt. Ein anderes Kondensationsprodukt entsteht, wenn man die Vereinigung bei etwa 100° bewirkt; auch dieser Farbstoff eignet sich besonders für tannierte Baumwolle. (Patentbl. **14**. 773. DRP. 69 554. 5/7. 92.)

L. Durand, Huguenin & Co., Hüningen, Elsafs, *Darstellung eines basischen Farbstoffes aus Gallocyanin.* Wird Gallocyanin, am besten als Paste, mit Äthylendiamin auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich eine neue Farbstoffbase, deren Salze in W. l. sind und tannierte Baumwolle und Seide in blauer Nuance anfärben. In konz. Schwefels. und Eg. l. sich der Farbstoff mit blauer Farbe, welche Lgg. auf Zusatz von W. in violett umschlagen. Aus den wss. Lgg. ihrer Salze fällt die Farbstoffbase durch Zusatz von Alkalien als dunkelvioletter Nd. aus. (Patentbl. **14**. 772. DRP. 69 546. 16/12. 92.)

H. Wichelhaus, Berlin, *Darstellung von Naphtalinindigo.* In ähnlicher Weise, wie aus Phenylglycin, kann man auch, vom Naphtylglycin ausgehend, Körper der Indigoreihe darstellen. Indessen liefert das Naphtylglykokoll schlechte Ausbeuten. Man verfährt daher besser in folgender Weise: α- oder β-Naphtylamin werden mit 2 Tln. Natriumacetat und 0,7 Tln. Chloressigsäure auf 175—185° erhitzt und nach einiger Zeit bei dieser Temperatur 2 Tle. Natron oder Ätzkali zugefügt; man erhitzt dann weiter auf 285—290°, bis eine Probe beim Auflösen in W. grüne Ausscheidungen giebt. Man nimmt dann die Schmelze mit W. auf, wobei der Naphtalinindigo als grüner Nd. zurückbleibt. Durch Reduktion erhält man schwach gefärbte l. Verbb., welche sich an der Luft wieder oxydieren. α- und β-Naphtalinindigo sind in W. unl., in Anilin, Eg., Chlf. und KW-stoffen der Benzolreihe etwas lösliche, grüne, jedoch im Farbenton etwas verschiedene Stoffe. Sie sind krystallisierbar, und zwar der α-Indigo am leichtesten aus Chloroform, der β-Indigo am leichtesten aus Anilin. Durch Behandlung mit sulfierenden Mitteln erhält man Sulfosäuren, welche sich ebenso wie die Küpen zum Färben eignen, und zwar nehmen sowohl pflanzliche, als tierische Stoffe die Farben aus der Küpe, tierische Stoffe die Sulfosäuren ohne Vermittelung von Beizen an. α-Naphtalinindigo färbt bläulich-grün, β-Naphtalinindigo grün. (Patentbl. **14**. 806. DRP. 69 636. 6/3. 92.)

J. Hauff, Feuerbach bei Stuttgart, *Photographische Entwickler.* Die Verwendung von Amidophenolen hat den Nachteil, dafs zu ihrer Lsg. kaustische Alkalien verwendet werden müssen. Dieser Übelstand wird beseitigt durch die Alkylierung der Amidogruppe bei den Amidophenolen. Zur Entwicklung photographischer Bilder sollen alkylierte Amidophenole oder alkylierte Diamine, d. h. Mono-, Di- und Tetramethylderivate verwendet werden. (Patentbl. **14**. 818. DRP. 69 582. 20/8. 91.)

E. Schaal, Feuerbach bei Stuttgart, *Darstellung harter, harzartiger Körper.* Statt des Kolophoniums und der festen Petroleumsäuren, welche nach dem Verf. des Hauptpatentes als Harzsäuren durch Vereinigung mit A. harzartige Körper ergeben, lassen sich auch Kopalharze, welche im geschmolzenen Zustande zum gröfsten Teil in Alkalien l. sind, nämlich Manilla-, Kauri- und Anime-Harze, und ebenso andere alkalilösliche Coniferenharze als Kolophonium, nämlich Burgunderharz und rohes Fichtenharz verwenden. Die Kopal- und Anime-Harze werden erst in bekannter Weise für sich geschmolzen, dann mit 25—50% Kolophonium oder Fichtenharz, und wenn die Masse zu strengflüssig sein sollte, mit 10—30% Leinöl versetzt.

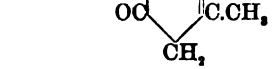
Statt der nach einzelnen Beispielen des Hauptpatentes zu verwendenden Alkohole lassen sich auch äquivalente Mengen Glycerin oder Mischungen von Mannit und

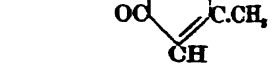
Glycerin anwenden, welche man bei einer Temperatur von 180—280° mit beliebigen Harzsäuren verbindet, am besten bei ½—2 Atmosphären Druck unter Entfernung des sich bildenden Wasserdampfes oder in einem Strom indifferenter Dämpfe oder Gase. Um möglichst feste und reine harzartige Körper zu erzielen, destilliert man die Rohprodd. statt im Vakuum in einem Strom indifferenter Dämpfe oder Gase bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck u. versetzt schliefslich solche Harze, welche zur Bereitung von schnell trocknenden Lacken dienen sollen, am Schluſs der Destillation mit ½—2% Blei- und Manganverbb.; z. B. Mennige und Braunstein, erhitzt bis zur Lsg. und läfst das Gemenge, wenn man es nicht sofort weiter verarbeiten will, auf flachen Blechen erstarren. (Patentbl. **14**. 807. DRP. 69 441. 2/2. 90. — II. Zus.-Pat. zu 32 083. 25/9. 84. u. I. Zus.-Pat. zu 38 467; C. **87**. 424.)

Grabau's Aluminiumwerke, Trotha bei Halle a. S., *Darstellung von reinem Fluoraluminium*. Zur Darstellung von reinem, namentlich von silicium- und eisenfreiem Fluoraluminium, das für die Fabrikation völlig reinen Aluminiums unentbehrlich ist, verfährt man folgendermafsen: In verd. Flufssäure oder Kieselflufssäure trägt man möglichst eisenarmer, gepulverter calcinierter Thon eingetragen, wobei gewisse Konzentrationsverhältnisse sowie Temperaturgrade — auch bei der Calcinierung — innezu halten sind. Das heifse Reaktionsgemisch mufs neutral reagieren. Es wird nun abgekühlt und filtriert. (Patentbl. **14**. 826. DRP. 69 791. 20/8. 92.)

F. v. Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von Estern der Ölsäure oder Stearinsäure mit Guajakol u. dergl.* Die Ester der Ölsäure oder Stearinsäure einerseits und des Guajakols, Kreosols oder ihrer im Kreosot vorliegenden Mischungen andererseits werden durch Erhitzen dieser Säuren und Phenole oder deren Salzen mit Phosphortri-, -oxy-, -pentachlorid, Schwefeloxychlorid, Kohlensäurechlorid oder sauren schwefelsauren Alkalien erhalten; hierbei ist es gleichgültig, ob man den Prozefs in einer Phase verlaufen läfst oder in zwei unter vorheriger Bildung von Ölbezw. Stearinsäurechlorid. (Das Verf. ist abhängig von den Patenten Nr. 38 973 u. Nr. 43 713, insofern Phosphorchloride oder Schwefeloxychlorid oder saure schwefelsaure Alkalien zur Kondensation eines Gemenges von Säure und Phenol benutzt werden.) Sämtliche Ester sind Öle, die bei um 300° liegenden Temperaturen unter Zers. sieden. Sie addieren leicht und unter starker Erwärmung Brom. Sie besitzen im Gegensatz zum Kreosot etc. keine ätzenden Eigenschaften mehr und sollen halb an Stelle jener Heilmittel medizinische Anwendung finden. (Patentbl. 14. DRP. 70 483. 17/6. 92.)

J. D. Riedel, Berlin, *Darstellung von p-Methoxy-phenyldimethylpyrazolon*. p-Methoxyphenylhydrazin, erhalten durch Einw. reduzierender Mittel auf die aus p-Amidoanisol erhältlichen Diazosalze und diazosulfosauren Salze (nach dem Pat. Nr. 68 719), wird nach dem durch das Patent Nr. 26 429 gekennzeichneten Verf. mit molekularer Menge mit Acetessigsäureäthylester erhitzt. Das Reaktionsprodukt, p-Methoxyphenylmethylpyrazolon (I) bildet, aus Wasser krystallisiert, feine farblose Nädelchen vom F. 138° C., die in A. und Benzol leicht, in W. und Ä. sehr





Aus diesem entsteht durch Erhitzen mit Methyljodid u. Methylalkohol auf 100—130° im Autoklaven das p-Methoxyphenylpyrazolon (II). Dasselbe schmilzt bei 83°, löst sich leicht in W., A. und Chlf., weniger leicht in Ä. und Bzn. Seine Lsg. liefert mit salpetriger Säure grüne Kryställchen von Nitrosomethoxyphenyldimethylpyrazolon, welches in Ä. unl. ist. Das analog erhaltene p-Äthoxyphenylmethylpyrazolon schmilzt bei 147° C., das p-Äthoxyphenyldimethylpyrazolon bei 91° C. Die p-Oxalkylphenyldimethylpyrazolone zeigen hervorragende antipyretische und analgetische Wirkungen. (Patentbl. **14**. 826. DRP. 69 930. 20/11. 91.)

Schluſs der Redaktion: den 3. Okt. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

93 Band II. Nr. 17. 25. Oktober.

Apparate.

osef und Jan Frič, *Neuerungen bei Polarimetern.* 1. *Vergrößerte Skala für saftpolarisationen.* Die Vorrichtung hat den Zweck, die Ausführung der Po- ion in solchen Fällen, wo in kurzer Zeit möglichst viele Polarisationen auszu- sind, beispielsweise bei Rübenübernahme in der Fabrik, dadurch zu beschleu- daſs die Ablesung an der Skala mittels Lupe, die immerhin zeitraubend ist as Auge ermüdet, wegfällt. Dies wird durch eine entsprechende Vergrößerung kala, welche ein Ablesen mit dem bloſsen Auge gestattet, erreicht. Die Vor- ng (Fig. 88), welche auf jedes beliebige Polarisationsinstrument angemacht wer- ann, trägt ein vertikales Segment, auf welchem die Teilung für Rübensäfte von 25% verzeichnet ist.

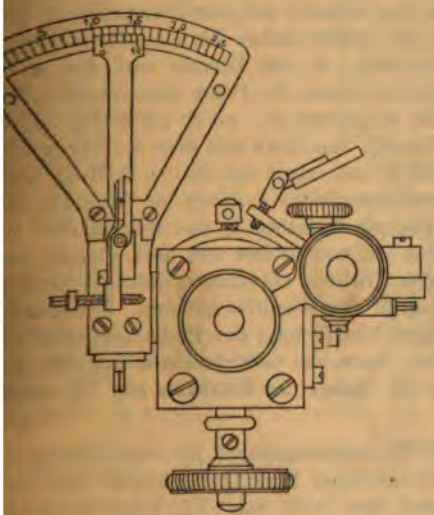


Fig. 88.

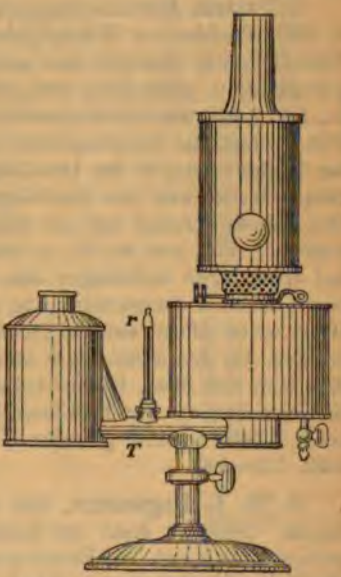


Fig. 89.

ie Bewegung des Quarzkeiles bei der Polarisation wird mittels eines kurzen auf einen Arm übertragen, welcher den Nonius trägt. Nachdem man die htung an das Polarisationsinstrument in der Weise festgeschraubt hat, daſs die tale Korrektionsschraube an die Seitenwand der Messingfassung des beweg- Quarzkeiles stöſst, wird der letztere beispielsweise auf 5° der Elfenbeinskala . Darauf wird mittels der Korrektionsschraube der bewegliche Arm des Seg- mit dem Nonius so gestellt, daſs derselbe auch auf der Skala des Segmentes 5° zeigt. Nun wird der Quarzkeil auf 20° gestellt. Wenn der Arm des Seg- nicht auch genau 20° zeigt, so wird an der unteren Korrektion des Segmentes

so lange gedreht, bis dies erreicht ist. Die Kontrolle und die Korrektion werden so lange wiederholt, bis die Übereinstimmung beider Skalenangaben zwischen 0° u. 20° eine vollständige ist. 10° haben eine Länge von 30 mm. — Die Vorrichtung hat sich bereits in der Praxis bestens bewährt.

2. *Petroleumlampe mit Wasserkühler.* Die häufig vorkommenden Explosionen, sowie andere Mängel der bei der Polarisation gebräuchlichen Petroleumlampen haben die Vff. veranlaßt, die in Fig. 89 veranschaulichte Lampe zusammenzustellen. Dieselbe hat einen Doppelbrenner, u. befindet sich der eigentliche Petroleumbehälter nicht in unmittelbarer Nähe der Flamme, sondern derselbe ist seitwärts angebracht. Von demselben führt ein Verbindungsrohr *T*, welches mit dem gläsernen Standrohr *r* versehen ist, zu einem engen cylindrischen Behälter, welcher zur Aufnahme der Dochte und einer geringen Menge Petroleum bestimmt ist. Dieser Behälter ist von einem weiteren Gefäß umgeben, welches zur Aufnahme des Kühlwassers bestimmt ist. Letzteres kann durch einen unten angebrachten Hahn abgelassen werden. Das W. nimmt die von den Brennern nach unten ausgestrahlte Wärme auf. Die Temperaturerhöhung ist jedoch gering, nach 10-stünd. Brennen der Lampe beträgt dieselbe höchstens 6° C. Es bietet daher diese Lampe die größtmögliche Sicherheit gegen Explosionsgefahr u. hat sich ebenfalls in der Praxis überall bestens bewährt. Beide Vorrichtungen sind bei KAPPUS & ŠIMEK, Prag, zu erhalten. (ZBö. **17**. 551—52. Sept. Prag.) ARENDT.

L. Bartels, *Extraktionsapparat.* Derselbe besteht aus Destilliercylinder *d* (Fig. 90 S. 787), Trichter *t* u. Kühlcylinder *k* mit Glashahn *h* u. Dampfverdichtungsrohr *ar*. Beim Gebrauch ermittelt man zunächst das Gewicht des Destilliercylinders (bei 110° getrocknet) u. gießt dann etwa 50 ccm des erforderlichen Lösungsmittels hinein: A., Ä., Bzl., Chlf., Schwefelkohlenstoff oder dergl. In den Trichter wird ein gewogenes Filter gelegt, das Gesamtgewicht bemerkt u. hierin die Probe abgewogen. Nachdem der Trichter dann in das Destilliergefäß eingesetzt ist, wo er am Kerbe schwebend hängen bleibt, wird das Destilliergefäß durch den Kork mit dem Kühler verbunden. Den Kühler befestigt man an einem Stativ und regelt den Zu- u. Abfluß des Kühlwassers. Wird nun die Fl. in dem Destilliercylinder *d* durch ein Wasser- oder Ölbad erwärmt, so verflüssigen sich die Dämpfe derselben in den Kugeln des Kühlers, dessen Hahn *h* entsprechend eng geöffnet ist, und fließen von dort, sobald man den Hahn weiter öffnet, auf die Probe in den Trichter, extrahieren dieselbe, und filtriert die Lsg. des Extraktes, bei *b* abtropfend, in den Destilliercylinder. Diesen Vorgang läßt man sich öfter, bis zur vollständigen Erschöpfung der Probe wiederholen. Die Gewichtszunahme des Destilliercylinders, bezw. die Gewichtsabnahme des Trichters nebst Inhalt, bei 110° getrocknet, zeigt die Menge des Extraktes an. (Z. angew. Ch. 1893. 525—26.) ARENDT.

C. Th. L. Hagemann, *Ein neuer Extraktionsapparat für organisch-chemische Zwecke.* Derselbe dient zur Extraktion größerer Flüssigkeitsmengen mit möglichst geringem Aufwand an Extraktionsmittel und wird vom Vf. folgendermaßen beschrieben: Die zu extrahierende Lsg. kommt in den Behälter *A* (Fig. 91 S. 787) u. füllt denselben beispielsweise bis zum Niveau *aa* an. Das Extraktionsmittel, gewöhnlich Ä.) befindet sich im Kolben *B* und wird dort im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Seine Dämpfe gelangen durch das Rohr R_2 in eine aus Glas gefertigte, oben und seitlich mit vielen feinen Öffnungen versehene Spirale *S*, aus der sie in sehr feiner Verteilung in die zu extrahierende Fl. eintreten; sie kondensieren sich u. steigen in Gestalt unzähliger kleiner Tröpfchen langsam in die Höhe. Oben sammelt sich allmählich eine Ätherschicht an, die, sobald sie die Höhe *bb* erreicht hat, durch das Rohr R_1 selbstthätig in das Siedegefäß *B* zurückfließt.

Damit sich die Fl. in *A* nicht im Laufe des Betriebes auf die Siedetemperatur des Ä. erwärmen kann — dieses würde ein heftiges Aufwallen der ganzen Masse zur

Folge haben, so daſs auſser der ätherischen Lsg. auch wässerige Fl. in den Kolben *B* gelangen würde — ist die Anbringung einer Kühlschlange *K* (von der in der Abbildung gezeichneten oder irgend einer anderen Form) unerläſslich. Eine andere Kondensationsvorrichtung für etwa sich verflüchtigenden Ä. ist, wie die Erfahrung lehrte, vollkommen überflüssig, da das Extraktionsgefäſs *A* oben durch einen Kork, wenn auch nicht hermetisch, so doch in einer eine gröſsere Luftzirkulation verhindernden Weise verschlossen, und daher der Verlust durch verdunstenden Ä. ein minimaler ist.

Für ein ordentliches Funktionieren des Apparates ist ein gleichmäſsiges, ruhiges Sieden des Ä. in *B* sehr wesentlich, welches man durch ein etwa erbsengroſses Stückchen eines unglasierten, porösen Thontellers erzielt. Bei ordnungsgemäſsem

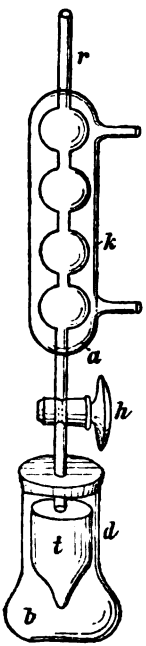


Fig. 90.

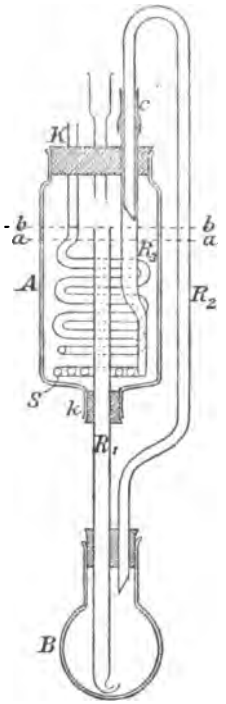


Fig. 91.

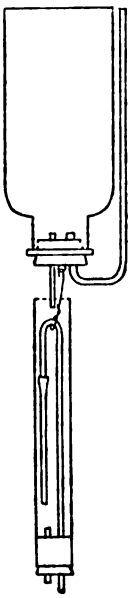


Fig. 92.

Gange der Extraktion stellt sich im Rohre R_1 eine Äthersäule in einer Höhe ein, die dem hydrostatischen Drucke der Fl. in *A* entspricht. Da das Rohr R_1 im Korkverschlusse *k* verschiebbar ist, so läſst es sich in jeder beliebigen Höhe und somit für beliebige Flüssigkeitsmengen fixieren. Die entsprechende Bewegung des Rohres R_2 erfolgt an der Stelle *c*, wo es in das etwas weitere Spiralansatzrohr R_3 eingeschoben ist. Die Dichtung geschieht durch ein Stück übergezogenen weichen Gummischlauches, der nur so eng gewählt wird, daſs sich das Rohr R_2 noch leicht verschieben läſst. Um einen vollständigen Abschluſs des Gummis von den Ätherdämpfen zu bewerkstelligen — was übrigens in den meisten Fällen gar nicht nötig ist —, bringt man zwischen die beiden Rohrwandungen einen Tropfen W., der durch Kapillarität festgehalten, den Zutritt der Ätherdämpfe zum Gummi vollständig verhindert.

Der gröfseren Beweglichkeit halber empfiehlt es sich, das Rohr R_2 noch an einer anderen Stelle zu teilen und einen ähnlichen (nicht gezeichneten) Verschluſs anzubringen. Der ganze Apparat hängt am Tubulus *k* im Ringe eines gewöhnlichen Stativs.

Durch geringfügige Abänderungen läſst es sich ermöglichen, den beschriebenen Apparat auch für Extraktionsmittel, die spezifisch schwerer sind, als die zu extrahierende Fl., verwendbar zu machen. Man stellt zu dem Zwecke die Spirale *S* in den oberen Teil der Fl. ein, bringt darüber einen Schlangenkühler an, schiebt über das Abfluſsrohr R_1 ein zweites etwas weiteres, oben und unten offenes Rohr u. gieſst auſserdem vor Beschickung des Ganzen etwas Extraktionsmittel, z. B. Chlf., auf den Boden des Gefäſses *A*. In diesem Falle werden die Chloroformdämpfe zunächst nach oben geschleudert und fallen dann als kondensierte Tröpfchen zu Boden. Die sich unten ansammelnde Lsg. steigt zwischen äuſserem und innerem Rohr in die Höhe und flieſst darauf bei passender Stellung von R_1 in das Siedegefäſs zurück. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1975—77. 25/9. [22/7.] Leipzig. I. chem. Lab.) ARENDT.

W. D. Horne, *Ein automatischer Extraktionsapparat.* Für die *Bestimmung der löslichen Phosphorsäure* in einem Düngemittel bringt man dasselbe auf ein Filter, übergieſst es mit W., füllt, nachdem alles abgeflossen ist, das Filter von neuem mit W. und wiederholt diese Operationen etwa zehnmal, bis das Filtrat 250 ccm beträgt. Damit das Auswaschen automatisch erfolgt, verwendet man den Apparat, Fig. 92 S. 787. Aus der umgekehrten Flasche tropft W. durch das kurze, gerade Rohr, während Luft durch das nach oben gebogene Rohr eintritt. Die Menge des in der Zeiteinheit abtropfenden Wassers richtet sich nach der Weite beider Röhren und kann am besten reguliert werden, indem man das obere Ende des aufwärts gebogenen Rohres mehr oder minder lose verstopft. Mittels eines Drahtes wird unter das kurze Rohr ein oben offener Cylinder gehängt, in welchen das W. tropft. Ein aus einem engen Glasrohr hergestellter Heber füllt sich, wenn das W. in dem Cylinder hoch genug gestiegen ist, so daſs sich der gröſste Teil des Cylinderinhalts auf den darunter zu stellenden Trichter mit dem Düngemittel entleert. Die Menge des W., welche auf den Trichter gebracht werden soll, richtet sich nach der Länge des kürzeren Heberrohres, u. diese kann durch Hinauf- oder Hinabziehen des an demselben angebrachten Kautschukschlauches reguliert werden. Die Zeit, die von einer bis zur anderen Entleerung des Cylinders verstreicht, muſs groſs genug sein, damit inzwischen der Trichterinhalt abgelaufen ist, und sie wird durch Änderung des Verschlusses an dem aufwärts gebogenen an der Flasche angebrachten Rohr reguliert. (J. Amer. chem. Soc. **15**. 270—72. 7/8.) BODLÄNDER.

Maurice Meslans, *Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Gase.* Vf. taucht zwei Hohlkugeln von demselben Volum, nachdem sie vorher in der Luft ins Gleichgewicht gebracht sind, die eine in Luft, die andere in das zu untersuchende Gas. Das Gleichgewicht wird gestört, und zu seiner Wiederherstellung ist ein Gewicht *P* nötig, das die Differenz zwischen den Gewichtsverlusten der beiden Kugeln darstellt. Die in die Luft tauchende Kugel verliert das Gewicht *p*, und die in das Gas mit dem spez. Gewicht *d* tauchende Kugel verliert das Gewicht *p'*:

$$p = \frac{0{,}001293\,vH}{(1+\alpha t)760}. \qquad p' = \frac{0{,}001293\,vH}{(1+\alpha t)760}\,d.$$

$$P = p' - p = \frac{0{,}001293\,vH}{(1+\alpha t)760}\,(d-1).$$

Das spez. Gewicht des Gases ist also:

$$d = 1 + P\,\frac{760}{0{,}001293\,v}\cdot\frac{1+\alpha t}{H}.$$

Das Volum v der Kugeln ist sorgfältig bestimmt, u. die Menge $\frac{760}{0{,}001\,293v} = K$ ist die Konstante des Instrumentes. Der Apparat, der zu diesen Bestimmungen erforderlich ist (Fig. 93), besteht aufser den Hohlkugeln und der Wage aus einem Kasten mit doppelten Metallwänden und zwei Abteilungen, die vollständig getrennt sind, in denen die Kugeln hängen. Der Deckel läfst nur die Aufhängedrähte hindurch. Der Zwischenraum zwischen den Wänden des Kastens ist mit W. gefüllt, um Temperaturgleichheit unter den zwei Abteilungen zu bewirken. Diese sind anfangs mit Luft gefüllt, um beide Kugeln in das Gleichgewicht bringen zu können. Eine der Abteilungen trägt eine lange Metallröhre, die in das W. taucht und mit Kupferdrehspänen vollgestopft ist. Die Röhre mündet aufsen und dient, um das Gas einzuführen und ihm die Temperatur des Apparates zu geben. Das Gas ist vorher getrocknet, und auch in den beiden Abteilungen finden sich Trocknungsmittel.

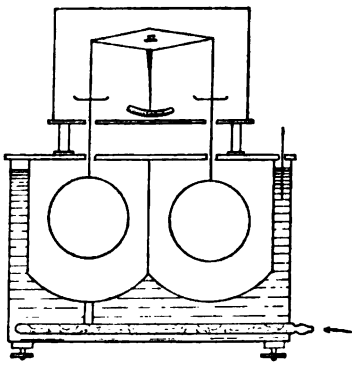


Fig. 93.

Nachdem das Gas eingetreten und die Luft vertrieben ist, erhält man einen langsamen, kontinuierlichen Strom. Dann stellt man das Gleichgewicht durch Auflegen von Gewichten auf die Wagschale wieder her, liest Temperatur u. Druck ab u. berechnet das spez. Gewicht nach der Formel, die oben gegeben wurde. Die Bestimmung ist sehr genau und hängt in dieser Beziehung von der Empfindlichkeit der Wage und der Aichung der Hohlkugeln ab.

Um den Apparat noch anwendbarer zu machen, hat Vf. denselben zusammen mit Georges Frère zu einem wahren Gasdensimeter umgewandelt. Ein kontinuierlicher Gasstrom zirkuliert in dem Apparate, und die Veränderungen des spez. Gew., u. folglich auch der Zus. werden durch die Stellung der Zungen der Wage auf einem Zifferblatte kontinuierlich u. automatisch angezeigt. Man kann so in jedem Augenblicke durch eine einfache Ablesung die Zus. des Gases erfahren. Der Apparat kann namentlich zur methodischen Unters. der Verbrennung in verschiedenen Ofensystemen und zur Regulierung des Luftzutrittes in Generatoröfen etc. dienen. Ebenso hofft Vf., ihn zur Bestimmung und Entdeckung von Grubengas verwenden zu können. (C. r. **117**. 386—90. [11/9.*].) Sachsse.

Franz Meyer, *Der nach dem de Koninck'schen Schwefelwasserstoffapparat umgeänderte Kipp'sche Apparat.* Die doppelt tubulierte Flasche des de Koninck'schen App. ist durch den unteren Teil des Kipp'schen (Fig. 94 S. 790) ersetzt, dessen obere Kugel B zu $^3/_4$ mit FeS gefüllt ist. Durch den oberen Tubus von B führt ein mit einem ⊣-Stück verbundenes Glasrohr fast bis auf den Boden, durch den unteren der Kugel C das auf dem Boden der Woulf'schen Flasche D mündende Rohr. Letztere ist zweihalsig u. unten zum Ablassen der sich bildenden schweren Salzlsg. tubuliert. Als Druckgefäfs dient der obere Teil A des Kipp'schen Apparates, der an einem Stativ führbar ist. — (Die Woulf'sche Flasche liefert E. Leybold's Nachf., Köln a/Rh.) (Chem.-Ztg. **17**. 1242.) Hefelmann.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. Traube, *Über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im geschmolzenen und im krystallisierten Maticocampher.* Es ist schon öfters darauf hingewiesen worden, daſs nur in ganz vereinzelten Fällen Zirkularpolarisation bei den Krystallen derjenigen Körper beobachtet wird, die auch im gelösten Zustand die Polarisationsebene drehen, wie man doch zunächst anzunehmen geneigt ist. Abgesehen von dem nur mangelhaft untersuchten Amylaminalaun wird nach MALLARD nur vom *Strychnin sulfat* das gleichzeitige Auftreten der Drehung im krystallisierten und gelösten Zustande behauptet, doch macht TRAUBE darauf aufmerksam, daſs sich MALLARD's Unterss. auf das Strychninsulfat + $6H_2O$ bezögen, wogegen kein zwingender Grund vorliegt, gerade dieses Hydrat in der Lsg. anzunehmen, da auſserdem auch ein Hydra-

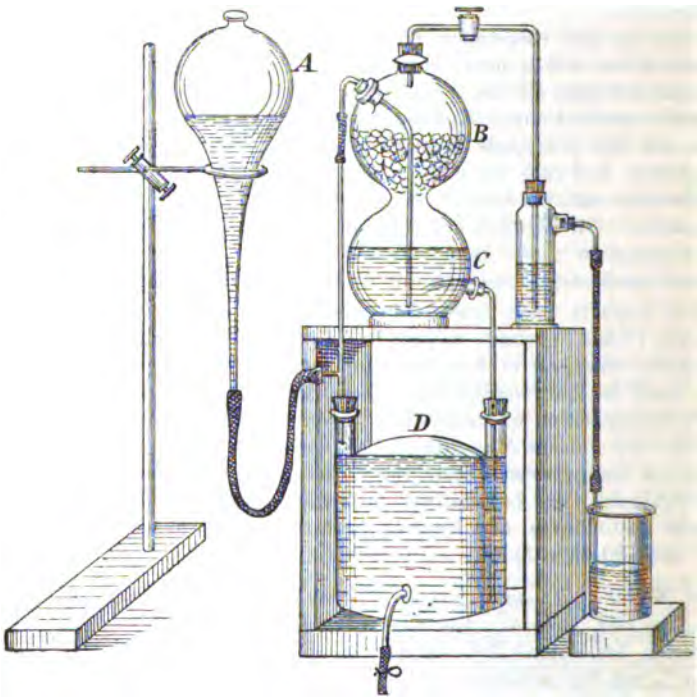


Fig. 94.

mit 5 W. bekannt ist. Vom Maticocampher gab HINTZE (1876) eine Unters. der Zirkularpolarisation der Krystalle und zitierte gleichzeitig die von FLÜCKIGER herrührende Beobachtung, daſs konz. Lsgg. bald rechts, bald links gerichtete Drehungen zeigten, was derselbe auf Verunreinigungen zurückführte, indem er dem Campher selbst im gel. Zustande optische Inaktivität zusprach. Der Vf. untersuchte dagegen den Körper im geschmolzenen und im gel. Zustande (Lsg. von 10,06% in Chlf.) mit folgendem Resultate:

	Temp.	Beob. Drehungswinkel	D^t_4.	Spez. Drehung $[\alpha]_D$
Geschm.	108°	—26,29°	0,924	—28,45°
„	115°	—25,59°	0,901	—28,40°
„	126°	—24,74°	0,874	—28,32°
„	135°	—23,86°	0,845	—28,24°
Gelöst	15°	—45°	1,557	—28,73°.

Für krystallisierten Maticocampher hatte HINTZE bei einer Plattendicke von 1 mm —2,4° gefunden, was, auf 100 mm (die Länge der untersuchten Flüssigkeitssäulen) berechnet, 240° ergeben würde. Während also für die beiden Fll. (Schmelzfluſs und Lsg.) durchaus übereinstimmende Zahlen gefunden wurden, ist der Wert der Drehung für Krystalle achtmal so groſs, u. nur der Sinn der Drehung der gleiche.

Beigegeben ist der Arbeit folgendes Verzeichnis optisch aktiver Körper, deren Krystalle tesseral oder optisch einaxig sind.

Tesseral: *Amylaminalaun*, $(NH_3.C_5H_{11})_2SO_4.Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. — *Borneol*, $C_{10}H_{17}OH$. — *Pinenhydrochlorid*, $C_{10}H_{16}HCl$. — *Camphen*, $C_{10}H_{16}$.

Hexagonal: *Laurineencampher*, $C_{10}H_{16}O$. — *Patchoulicampher*, $C_{15}H_{26}O$. — *Maticocampher*, $C_{12}H_{20}O$. — *Menthol*, $C_{10}H_{20}O$. — *Weinsaures Antimonoxydblei*, $Pb(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$. — *Weinsaures Antimonoxydstrontium*, $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$. — *Weinsaures Antimonoxydbarium + salpetersaures Kali*, $Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + KNO_3$. — *Weinsaures Antimonoxydblei + salpetersaures Kali*, $Pb(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + KNO_3$. — *Traubenzuckerchlornatrium*, $2C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$. — *Traubenzuckerbromnatrium*, $2C_6H_{12}O_6 + NaBr + H_2O$. — *Traubenzuckerjodnatrium*, $2C_6H_{12}O_6 + NaJ + H_2O$.

Quadratisch: *Cholalsäure*, $2C_{24}H_{40}O_5 + 5H_2O$. — *Manganbimalat*, genauere Zus. unbekannt. — *Strychninsulfat*, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)H_2SO_4 + 6H_2O$. — *Weinsaures Antimonoxydcalcium*, $Ca(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 9H_2O$, nach RAMMELSBERG, während TRAUBE die Krystalle vielmehr als rhombisch-hemiëdrisch bestimmt hat. — *Weinsaures Antimonoxydbarium*, $Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + H_2O$. — *Weinsaures Antimonoxydkali + schwefelsaures Natron*, $K_2(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + Na_2SO_4$.

Unter allen diesen Körpern ist es nur vom Maticocampher sicher nachgewiesen, daſs er in beiden Aggregatzuständen, dem flüssigen u. dem festen, die Polarisationsebene dreht, LE BEL (1872) behauptet es auch vom Amylaminalaun. (Z. Krystall. **22**. 47—51. 11/8. Berlin.) NIES.

Henry E. Armstrong, *Nachtrag zu der Notiz über die Natur der Depolarisatoren.* (Vgl. S. 136.) Bei der Auflösung von Metallen in HNO_3 bilden sich galvanische Ströme, indem eine Stickstoffsauerstoffverb., meist Stickstoffdioxyd, als Depolarisator, HNO_3 als Elektrolyt wirkt. Wird ein schwer angreifbares Metall, wie Silber oder Quecksilber, in HNO_3 gelöst, so ist die elektromotorische Kraft des Vorganges nur gering, und die geringe Menge des entwickelten Wasserstoffs wird ausschliefslich durch das Stickstoffdioxyd oxydiert, indem dieses in Stickoxyd übergeht. Letzteres reagiert mit HNO_3 nach der umkehrbaren Gleichung:

$$NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O,$$

wobei NO_2 immer in genügender Menge regeneriert wird, um allein als Depolarisator zu wirken. Wenn aber leicht lösliche Metalle, wie Zink oder Magnesium, in HNO_3 gebracht werden, ist die elektromotorische Kraft so groſs, daſs mehr Wasserstoff entwickelt wird, als durch das Dioxyd oxydiert werden kann, und deshalb findet auch ein Angriff des NO unter Bildung von NH_3 und Hydroxylamin statt. Bei einem Mittelstellung einnehmenden Metall, wie Kupfer, hängt es von der Konzentration der HNO_3 ab, wie weit die Reduktion der Stickstoffverbb. erfolgt. In verdünnter Lsg. überwiegt wegen der groſsen Menge W. der umgekehrte Prozeſs:

$$3NO_2 + H_2O = NO + 2HNO_3,$$

bei welchem viel Stickoxyd entsteht, das deshalb gleichfalls als Depolarisator dient, während in konz. Lsg. relativ mehr NO_3 vorhanden ist, das dann vorzugsweise reduziert wird. Hiermit stimmt es überein, daſs nach Verss. von ACWORTH und dem Vf. Kupfer in verdünnter HNO_3 eine weitergehende Reduktion hervorruft, als in konz. Säure. In alkalischer Lsg. von Nitraten wirkt das Alkali als Elektrolyt, das Nitrat als Depolarisator. Die HNO_3 spielt deshalb in alk. Lsg. ebensowenig wie in saurer eine Doppelrolle; in ersterer wirkt sie nur als Depolarisator, in letzterer nur als Elektrolyt.

Vielleicht kommt auch der *Schwefelsäure* nicht gleichzeitig die Rolle eines Elektrolyten und eines Depolarisators zu. Das erste Prod. der Elektrolyse von H_2SO_4 ist wahrscheinlich Wasserstoff und Überschwefelsäure, die unter gewöhnlichen Umständen an der Anode in Sauerstoff und Schwefelsäure zerfällt, unter bestimmten Verhältnissen aber, namentlich bei kleinerer Anodenfläche und groſser Säurekonzentration, erhalten bleibt. Der intermediär auftretenden Überschwefelsäure würde dann die Rolle des Depolarisators zufallen. Auch kann angenommen werden, daſs ein Teil des Sauerstoffs als Sauerstoffdepolarisator wirkt, indem das bei der Elektrolyse zuweilen auftretende Ozon gebildet wird. (London Chem. Soc. [15/6.*]; Chem. News **68**. 135—36. 15/9.)

BODLÄNDER.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Gefrierpunkte von Natriumchloridlösungen.* JONES hat (S. 410) bei seinen Einwänden gegen des Vfs. Zweikurvenzeichnung die Diskussion des Hauptpunktes vermieden, da auch dann die Einkurvenzeichnung sehr erheblich gröſsere Abweichungen ergiebt als die Zweikurvenzeichnung, wenn man die Berechtigung der Behauptungen von JONES zugestehen wollte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1977—79. 25/9.)

BODLÄNDER.

Robert Otto, *Zum Kapitel der Abhängigkeit chemischer Reaktionen von der Gegenwart des Wassers.* Bei der Behandlung von Benzolsulfonchlorid mit Zinkstaub unter PAe. oder Bzl. gelingt nur dann die Überführung in benzolsulfinsaures Salz nach der Gleichung:

$$2C_6H_5SO_2Cl + Zn_2 = ZnCl_2 + (C_6H_5SO_2)_2Zn,$$

wenn eine, wenn auch geringe, Menge W. zugegeben ist. Ähnliches gilt für die Reduktion von Benzoldisulfoxyd und Benzoldisulfid durch Zinkstaub. Für die Erklärung der Notwendigkeit von W. könnte man annehmen, daſs das Zink erst W. unter Bildung von Zinkhydroxyd und Wasserstoffausscheidung zersetzt, daſs der nascierende Wasserstoff Chlor oder Schwefel unter Bildung von HCl oder H_2S abscheidet, und daſs die Säuren mit dem Zinkhydroxyd Zinksalze geben und W. regenerieren. Dagegen spricht aber, daſs die genannten Verbb. nicht reduziert werden, wenn man in die wasserfreie benzolische Lsg. derselben Zink- oder Magnesiumspäne einträgt und trocknen HCl einleitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2050—53. 25/9. Braunschweig. 5/8.)

BODLÄNDER.

R. D. Phookan, *Über die Verdampfungsgeschwindigkeit von Körpern in verschiedenen Atmosphären.* II. (Forts. zu **92**. II. 564.) Die neueren Unterss. Vfs. haben das interessante Resultat ergeben, daſs ein Körper in Dampfatmosphären von verschiedenem D. in ein und derselben Zeit verdampft. Vf. benutzt für seine Verss. nicht mehr den VICTOR MEYER'schen Luftverdrängungsapparat, da hier möglicherweise durch Diffusion zwischen dem Dampf in der Birne und der Luft in der oberen Kammer Unregelmäſsigkeiten entstehen konnten. Er schlieſst jetzt die Luft ganz aus u. benutzt einen Apparat (Fig. 95 S. 793), in welchem das Meſsrohr für die verdrängten Dämpfe gleichfalls sich innerhalb des Dampfmantels der Birne befindet. Länge der Birne 21 cm, Inhalt 154 ccm, Länge des Halses 63 cm, Weite 0,6 cm, Entfernung des kapillaren Verbindungsrohres von der Birne 8,5 cm. Um zu

verhindern, daſs in dem kurzen, aus dem Dampfmantel herausragenden Teile des App. Kondensation der Dämpfe erfolge, wurde derselbe vermittels eines dichtschlieſsenden Kupferringes u. daran angelöteten Stabes auf ca. 100° erhitzt. Durch Vergasen von ca. 70 ccm der Fl., in deren Dampfatmosphäre man arbeiten wollte, wurde sämtliche Luft aus dem Apparate verdrängt. Die Versuche wurden angestellt mit n-Propylalkohol abgewogen in kleinem, cylindrischem Eimer von Wood'scher Legierung. Es erwies sich ferner als notwendig, die Substanz mit dem Eimerchen vor dem Einbringen in den Apparat auf eine über dem K. der die Atmosphäre liefernden Substanz liegende Temperatur zu erwärmen. Es erfolgt sonst Kondensation von Fl. an dem kalten Eimerchen, die nachher wieder verdampft. Um gleichmäſsiges Schmelzen des Eimerchens zu bewirken, wurde in die Birne etwas Hg gebracht, welches am besten für jeden Vers. erneuert wird. Als Sperrflüssigkeit diente auch Hg, als Heizflüssigkeit Wasser; zu bemerken ist, daſs geringe Druckveränderungen im Kompensationsrohr keinen Einfluſs auf die Verdampfungsgeschwindigkeit üben. Es zeigte sich also, daſs die Verdampfungsgeschwindigkeit in einer Dampfatmosphäre von Methylalkohol, A., Chlf, oder CCl_4 die gleiche war, während sie für Luft und CO_2 in demselben Apparate nur ca. halb so groſs war. Es ist denkbar, daſs die Dämpfe bei einer hoch über ihrem Verflüssigungspunkt liegenden Temperatur sich den Gasen gleich verhalten, nachdem sie eine gewisse Molekulargeschwindigkeit erreicht haben. (Z. anorg. Ch. **5**. 69—74. 18/9. [22/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Muhlert.

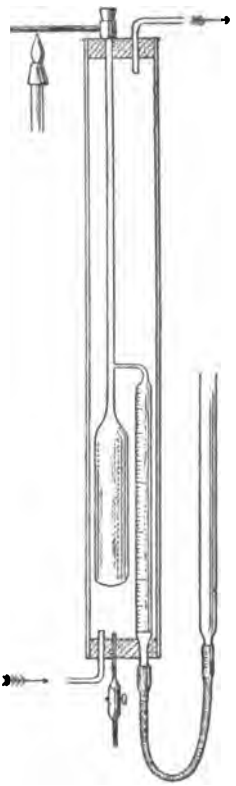


Fig. 95.

Anorganische Chemie.

J. Szuhay, *Beiträge zur Kenntnis des Jodstickstoffs*. Durch Zusatz von wss. NH_3 zu einer Lsg. von Jod und Jodkalium entsteht ein feines Pulver von Jodstickstoff, welches durch eine 1%ige Natriumsulfatlsg. gewaschen wurde. Bei der Rk. bildet sich neben Jodstickstoff nur Ammoniumjodid, und von dem angewandten Jod geht die Hälfte in Jodstickstoff, die andere in Ammoniumjodid über. Bei der Zers. des Jodstickstoffs durch gemessene SO_2 ist das Molekularverhältnis der verbrauchten SO_2 zu dem aus dem Jodstickstoff entwickelten HJ und NH_3 wie 2 : 2 : 1. Aus diesen Daten ergiebt sich, daſs der Jodstickstoff die Formel NHJ_2 besitzt und nach der Gleichung:

$$3NH_3 + 4J = 2NH_4J + NHJ_2$$

entsteht.

Bei Behandlung von Jodstickstoff mit feuchtem Silberoxyd oder mit einer ammoniakalischen Lsg. von Silbernitrat entsteht ein äuſserst explosiver schwarzer Körper, der bei Erwärmung unter W. in Stickstoff, Jodsilber u. Jod zerfällt; auf 1 Mol. Jodsilber entsteht ein Atom freies Jod, und das Verhältnis Ag : J in dem Präparat ist demzufolge 1 : 2. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam giebt der Körper metal-

lisches Silber, Natriumjodid und NH_3 und ebenso erfolgt der Zerfall bei Behandlung mit Aluminiumspänen in alk. Lsg. Die Mengen von Silber, Jodid und NH_3, die sich aus derselben Menge des Präparates bildeten, wurden bestimmt u. ergaben das Verhältnis $Ag:N:J = 1:1:2$, woraus die Formel $N.AgJ_2$ folgt. Das Silber ersetzt also ein Atom Wasserstoff im Jodstickstoff u. wird seinerseits durch andere Metalle vertreten. Zwar konnten andere Metallderivate nicht krystallisiert erhalten werden, doch gelang es, durch Behandlung von überschüssiger Jodstickstoffsilberverb. mit Cyankaliumlsg. eine Fl. zu erhalten, aus der ammoniakalische Silberlsg. die ursprüngliche Silberverb. wieder ausscheidet. Der Jodstickstoff ist hiernach eine Säure u. der Stickstoffwasserstoffsäure analog, indem zwei Atome Stickstoff der letzteren durch zwei Atome Jod ersetzt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1933—45. 25/9. Budapest. II. chem. Inst. 15/7.) BODLÄNDER.

Schlagdenhauffen und **Bloch**, *Einwirkung von Königswasser auf Schwefelkohlenstoff.* Läfst man 1 Vol. CS_2 und 1 Vol. Königswasser (gleiche Teile HNO_3 und HCl) im Sonnenlichte stehen, so beginnt sehr schnell eine Rk.: die Fll. werden braun gefärbt und nitrose Dämpfe entstehen. Im diffusen Licht verläuft die Rk. in demselben Sinne, jedoch weit langsamer. Destilliert man auf dem Wasserbade CS_2 mit überschüssigem Königswasser, so erfüllt sich der Kolben mit gelbroten Dämpfen, und neben CS_2 geht das durch N_2O_3 braun gefärbte Reaktionsprod. über. Nachdem aller CS_2 verjagt ist, erhält man weifse Krystalle, die dem Campher sehr ähnlich sind, bei 135° schm. und sublimieren. Die Verb. ist unl. in W., l. in A., Ä., Eg., Chlf., Bzn., Aceton, Amylalkohol, CS_2. Die Verb. erwies sich als identisch mit dem *Trichlormethylsulfosäurechlorid*, $CCl_3.SO_2.Cl$, von BERZELIUS, MARCET, KOLBE, das letzterer in geringerer Ausbeute und umständlicher durch Einw. von MnO_2 u. HCl auf CS_2 dargestellt hatte. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 241—42.) HEFELMANN.

H. Traube, *Flächenreiche Krystalle von Chlornatrium.* Bekannt und durch RETGERS systematisch und experimentell geprüft ist die Erscheinung, dafs NaCl nicht blofs aus reiner wss. Lsg., sondern auch in Ggw. verschiedener fremder Substanzen sich fast stets in flächenarmen Krystallen ausscheidet. Aufser dem Zusatz von Harnstoff vermag nach RETGERS nur noch Chromchlorid u. Kadmiumchlorid zur Bildung von Oktaedern und Cubooktaedern Veranlassung zu geben; auch bei der Krystallisation von weinsaurem Antimonoxyd-, Kali-, Strontium oder Barium auf NaCl erhielt man mit Ausnahme eines Falles nur Würfel, und zwar, als das betr. Bariumsalz mit NaCl völlig eingetrocknet war, zeigten sich obenauf, durch Hohlräume von ersterem getrennt, kleine flächenreiche Krystalle der Kombination Würfel (100), Oktaeder (111), Dodekaeder (110), bei welcher jede der drei Flächen gelegentlich vorherrschen konnte. Dazu kamen noch an einigen Krystallen Ikositetraeder (211), Triakisoktaeder (221), (332) und der Tetrakishexaeder (210), (410). Die Flächen (332) und (410) sind für NaCl neu. (Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 163—64. Briefl. Mittl.) SAUER.

H. Bowden, *Die Reinheit von Lithiumsalzen.* Die Analyse von *Lithiumcarbonat* des Handels, ausgeführt nach der Methode von MAYER u. MERLING (Z. anal. Chem. 1880. 563) ergab einen Gehalt an reinem Salz von 99,78, 99,68 u. 98,2%, für *Lithiumcitrat* von 90,32 u. 96,49%. (Pharm. J. Transact. **53**. 214—15. 9/9. [16/8.*] British pharm. Conf. Nottingham.) MUHLERT.

D. B. Dott, *Notiz über Lithiumnitrat.* Vf. hat gefunden, dafs Lithiumnitrat bei 18° C. in langen Prismen krystallisiert von der Zus. $LiNO_3.3H_2O$. Salze mit 2½ oder 5 Mol. Krystallwasser, welche sich in der Litteratur angegeben finden, konnte Vf. nicht erhalten. (Pharm. J. Transact. **53**. 215. 9/4. [16/8.*] British pharm. Conf. Nottingham.) MUHLERT.

O. Mügge, *Über die Krystallform eines neuen triklinen Doppelsalzes $MnCl_2KCl$,*

2 aq. und Deformationen desselben. Das Salz wurde zuerst dargestellt von SOUNDERS in REMSEN's Laboratorium. Mischt man einige Kilo $MnCl_2$ und KCl nach dem Verhältnis der Formel mit geringem Überschufs von $MnCl_2$, dann erhält man aus der heifs gesättigten Lsg. beim langsamen Abkühlen leicht bis zolllange, pfirsichblütrote Krystalle des Doppelsalzes, kleinere schon beim langsamen Verdunsten der Lsg. Dieselben sind leicht zerfliefslich und daher nur in trockner, warmer Luft oder in Gläschen verschlossen zu untersuchen. Die Krystalle sind triklin, $a:b:c = 0{,}40012:1:0{,}376\,66$, $\alpha = 82°\,59'$; $\beta = 112°\,41'$; $\gamma = 90°\,53'$, dicktafelig nach b (010). Man kann zwei Typen unterscheiden: 1. säulenförmig nach (001), Prismenflächen herrschen, 2. säulenförmig durch die Pyramidenflächen m und n. Zwillinge sind häufiger als einfache Krystalle, einmal nach der Längsfläche als Zwillingsebene, dabei säulenförmig nach der c-Axe und sodann mit der Kante b:m (101) als Zwillingsaxe.

Die Krystalle bilden sehr leicht Deformationen auf 3–4 Arten. Preſst man die Krystalle so, dafs sie auf b aufliegen, so findet ein Gleiten parallel dieser Fläche statt, man kann die Krystalle sogar in dieser Lage zwischen den Fingern linsenförmig ausquetschen. Eine zweite Art der Deformation äufsert sich darin, dafs die Krystalle sich leicht derart krümmen lassen, dafs die Fläche b sich in eine Cylinderfläche umwandelt. Krystalle vom Typus 2 lassen sich bei einer Länge von 15 mm bequem um einen Glasstab aufrollen, auch das Zurückbiegen gelingt, wobei allerdings meist ein kleiner Wulst an der Stelle der stärksten Biegung zurückbleibt. Diese Fähigkeit ist nach Vf. nicht als Gleiterscheinung schlechthin in einer zur Kante b:m senkrechten Ebene aufzufassen, sondern so, dafs bei der Krümmung eine Lockerung des Krystalles in zu b parallelen dünnen Schichten stattfindet. Die Verbiegung erfolgt nur nach einer Richtung leicht, wie man z. B. auch ein Buch Papier um die Rücken aufrollen kann, nicht leicht senkrecht dazu. Von Wichtigkeit ist, wie hiermit die Ritzbarkeit der Substanz in Beziehung steht, indem parallel zu der Verbiegungsaxe die Nadel eindringt, wie in Wachs, senkrecht dazu aber ein Absplittern erfolgt. Um eine dritte, bez. vierte Art der Deformation zu bewirken, genügt es, mit einer Nadel auf die Fläche b zu drücken, dann sieht man u. Mkr. parallel der Kante b:m verlaufende feine Lamellen aufblitzen, unter 85° dazu geneigte Lamellensysteme entstanden endlich, wenn man das Messer auflegte. Die ersteren entstehen auch beim Ritzen der Flächen p (110) u. q ($1\bar{1}0$) senkrecht zur c-Axe. Für die nähere, krystallographisch-optische Begründung aller dieser interessanten Erscheinungen müssen wir auf das Detail der Abhandlung verweisen, erwähnt sei nur noch mit bezug auf den eingangs angedeuteten, chemisch leichten Zerfall des Doppelsalzes, dafs das KCl unter Austritt des Mangansalzes, teils wirkliche Pseudomorphosen, teils Überzüge auf dem veränderten Salze bildet. (Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 91—107.) SAUER.

Camille Schön, *Über die Einwirkung des Lichtes auf metawolframsaures Natron.* Die Lsgg. metawolframs. Salze sind lichtempfindlich. Baumwolle in einer 5%igen Lsg. des Na-Salzes foulardiert, bläut sich rasch am Licht, im Dunkeln verschwindet die Farbe wieder. Durch Behandeln des blauen Gewebes mit W. erhält man eine blaue Lsg., in der Bleiacetat einen blauen, sich rasch entfärbenden Nd. hervorruft. Kupfersalze verzögern den Eintritt des Lichtes, noch stärker bei Zusatz von Ammoniaksalzen. Die Veränderung der Metawolframate beruht offenbar auf einer Reduktion. (Bull. Soc. ind. Mulhouse **93**. 277—79. Aug., Sept. [26/7.*].) MUHLERT.

Organische Chemie.

H. Erdmann, *Die Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure und die Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff.* EMMERLING und LENGYEL haben

durch Oxydation des Chlf. mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure Phosgen dargestellt und für diese Rk. die Gleichung:

$$2CHCl_3 + 3O = 2COCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

gegeben. Vf. hat unter den Produkten der Rk. Chromylchlorid nachgewiesen, u. die Rk. verläuft somit nach der Gleichung:

$$2CHCl_3 + CrO_3 + 2O = 2COCl_2 + CrO_2Cl_2 + H_2O.$$

Besser als dieses Verf. ist das Verf., das Vf. auf eine ältere Angabe von SCHÜTZENBERGER gegründet hat, und das in der Einw. der käuflichen 80%igen rauchenden Schwefelsäure auf Tetrachlorkohlenstoff besteht. Die Ausbeute an rohem Kohlenoxychlorid beträgt 90% der Theorie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1990—94. 25/9. [29/7.] Halle a. S.) SACHSSE.

Lothar Meyer, *Über die Köhnlein'sche Darstellung der Paraffine.* KÖHNLEIN hat 1883 gezeigt, daſs bei Behandlung von Propyljodid mit Aluminiumchlorid Propan entsteht. Diese Rk. verläuft nicht sehr glatt, indem nur die Hälfte des Jods abgeschieden, wogegen $^3/_4$ des Propyljodids zu Propan reduziert wurden. Es entstehen dickflüssige Nebenprodd., deren Natur noch nicht ermittelt ist, und über welche im Institut des Vf. gearbeitet wird. — Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf das aus *Mannit* entstehende Hexyljodid wurde Äthan und Butan erhalten. Das sekundäre Hexyljodid wird demnach nach der Gleichung gespalten:

$$CH_3.CHJ|CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 + 3HJ = CH_3.CH_3 + CH_3.CH_2.CH_2.CH_3 + 2J_2.$$

Es ist möglich, daſs diese Rk. ein Mittel giebt, um den Ort des Jods u. folglich auch die Atomverkettung sekundärer Alkohole zu bestimmen.

Von A. HAINLEN wurden die Eigenschaften des *Propans* unter des Vfs. Leitung unters. Propan hat K_{760}. —38 bis 39°, sein kritischer Punkt ist zwischen 101—110°, die Dampfspannung wurde in einem hufeisenförmigen Rohr bestimmt, dessen beide Schenkel geschlossen waren. In dem einen befand sich Luft, in dem anderen flüssiges u. wss. Propan, dazwischen Quecksilber. Der Druck wurde aus dem Volum der Luft u. dem Unterschied des Quecksilberstandes in beiden Schenkeln berechnet.

Temperatur	—33	—19	—15	—11	—5	—2	+1	+5,5	+12,5°
Druck in M.	1,43	2,08	2,41	2,78	3,16	3,71	3,89	4,53	5,41.

Temperatur	+22	+34	+53	+85	+103°
Druck in M.	7,6	10,5	18,9	35,0	45,6.

Der kritische Druck bei 102° ist demnach etwa 45 m oder 59 Atm. Die Dichte des flüssigen Propans wurde durch Wägung verschiedener Mengen flüssigen Propans in engen kalibrierten, verschlossenen Röhren indirekt bestimmt. Es ist:

Temperatur	0	6,2	11,5	15,9°
D. des fl. Propans	0,535	0,526	0,519	0,512.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2070—73. 25/9. Tübingen 7/8.) BODLÄNDER.

Edv. Hjelt, *Untersuchungen über die Anhydridbildung bei Säuren der Bernsteinsäuregruppe.* Die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren spalten nach Vf., AUWERS und V. MEYER, sowie BISCHOFF leichter W. ab, als die Bernsteinsäure selbst. Vf. untersuchte diese Anhydridbildung quantitativ. Nach einem mifslungenen Vers., die bei 200° erhaltenen Anhydride von den Säuren durch Chlf. zu trennen, wurde der Gewichtsverlust, der durch das Verdunsten des abgespaltenen W. entsteht, bestimmt. Die Säuren wurden eine Stunde im offenen Kolben auf 160° erhitzt, und aus dem Gewichtsverlust die gebildete Anhydridmenge berechnet. Es bildeten sich aus:

Brenzweinsäure . . .	14,1% Anhydrid	Isopropylbernsteinsäure	29,6% Anhydrid
Äthylbernsteinsäure .	14,5% „	Dimethylbernsteinsäure	36,7% „
n-Propylbernsteinsäure	16,6% „	(unsymmetrisch).	

Die Phenylbernsteinsäure, welche bei 167° schmilzt, wurde bei 170° mit Brenzweinsäure verglichen. Es bildeten Brenzweinsäure 18,95% Anhydrid und Phenylbernsteinsäure 13,9% Anhydrid. Vf. ordnet die untersuchten Körper nach ihrer Neigung zur Anhydridbildung in folgende Reihe. Bernsteinsäure, Phenyl-, Methyl- und Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Dimethylbernsteinsäure, Phtalsäure, und nimmt an, daſs die Ursache der verschiedenen Leichtigkeit, womit die Wasserabspaltung stattfindet, in der verschiedenen Entfernung der Carboxyle im Raume liegt. Diese Entfernung könnte von einer Verschiedenheit der Konfiguration der Moleküle nach Richtung der fumaroiden und maleïnoiden Anordnung der Atome abhängen. In der Bernsteinsäure, welche am wenigsten Anhydrid bildet, wäre die Anordnung eine fast fumaroide in der Phtalsäure, welche am leichtesten Anhydrid bildet, ist die Anordnung der Carboxyle (fixiert durch den Benzolkern) eine maleïnoide. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1925—28. 25/9. [15/7.] Helsingfors. Univ.-Lab.) FROMM.

W. Königs und **Julius Hoerlin**, *Über die Sulfocamphylsäure.* II. (vgl. **93**. I. 943). Aus Sulfocamphylsäure entstehen durch Oxydation mit HNO_3 zwei Säuren in gröſserer Menge:

$$C_9H_{16}SO_6 + O_6 = C_2H_2O_4 + C_7H_{12}SO_7 + H_2O;$$

nämlich Oxalsäure und *Sulfopimelinsäure*, resp. *Sulfoisopropylbernsteinsäure.* Die letztere krystallisiert mit $3H_2O$, von denen 2 Mol. bei 100° entweichen, das dritte bei höherer Temperatur nicht ohne Zers. Die Säure ist sll. in W. und absol. A., l. in Eg., swl. in Chlf., Bzl. und Essigäther und schm. bei 167° unter Zers. Erhitzt man die Säure auf 160—170° in vacuo, so zerfällt sie nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} COOH \\ C.\dot{C}H.CH_2.COOH \\ \dot{S}O_3H \end{matrix} = H_2O + SO_2 + \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} COOH \\ C.\dot{C}H.CH_2.CO \\ \underline{\qquad\qquad\qquad}\dot{O} \end{matrix}$$

in W., SO_2 und Terebinsäure, F. 174°. Auſser den oben genannten Säuren bildet sich bei der Oxydation der Sulfocamphylsäure eine kleine Menge *Dimethylmalonsäure*, F. 192—193°, deren Herkunft bisher noch nicht aufgeklärt ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2044—50. 25/9. [5/8.] München. Chem. Lab. d. k. Akad. d. Wiss.) FROMM.

Rudolph Fittig, *Die Konstitution der ungesättigten Säuren, welche durch Kochen mit Natronlauge aus den βγ-ungesättigten Säuren entstehen.* Nach einer früheren Mitteilung des Vfs. (**93**. I. 412) entstehen dabei keine sogenannten geometrischen Isomeren der βγ-Säuren, sondern αβ-ungesättigte Säuren. Vf. hat seitdem nach neuen Beweisen dafür gesucht und zu dem Zwecke die Säure, welche aus der βγ-Pentensäure (Äthylidenpropionsäure) durch Natronlauge entsteht, mit der von KOMNENOS aus Malonsäure und Propionaldehyd dargestellten αβ-Pentensäure (Propylidenessigsäure) verglichen. Diese Verss. haben die Identität beider Säuren zweifellos ergeben. Die Propylidenessigsäure ist von den früheren Bearbeitern noch nicht annähernd rein dargestellt worden; die vom Vf. nach seiner Vorschrift aus Malonsäure und Propionaldehyd dargestellte Propylidenessigsäure hat genau die gleichen Eigenschaften wie die Säure, die man durch Kochen der βγ-Pentensäure (Äthylidenpropionsäure aus Methylparakonsäure bereitet) mit 10%iger Natronlauge erhält. Vf. giebt eine Zusammenstellung über die Siedepunkte der drei isomeren Pentensäuren, αβ-Pentensäure (Propylidenessigsäure), βγ-Pentensäure (Äthylidenpropionsäure) und γδ-Pentensäure (Allylessigsäure), sowie über die Schmelzpunkte der drei daraus her-

vorgehenden Dibromvaleriansäuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2079—81. 25/9. [9/8.] Straſsburg.) SACHSSE.

Rudolph Fittig, *Die Atikonsäuren, neue Isomere der Ita-, Citra- und Mesakonsäuren.* Die neuen Säuren entstehen in kleinen Mengen beim Kochen der Itakonsäuren mit Natronlauge. Zu den Verss. dienten bis jetzt Dimethylitakonsäure und Hexylitakonsäure, namentlich gelang aber der Vers. mit Phenylitakonsäure. Die neuen Säuren, die ihrer nahen Beziehungen zu den Itakonsäuren wegen kurz als *Atikonsäuren* bezeichnet werden, sollen nächstens genauer untersucht werden, sie stehen allem Anschein nach zu den Itakonsäuren in der gleichen Beziehung wie die Citrakonsäuren zu den Mesakonsäuren. Der F. der Atikonsäuren liegt höher als der der Citrakonsäuren, aber erheblich niedriger als der der Ita- und Mesakonsäuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2082—83. 25/9. [9/8.] Straſsburg.) SACHSSE.

Ludwig Wolff, *Die Konstitution der Dibromlävulinsäure.* Nach früheren Verss. des Vfs. kommen für diese Säure die Formeln $CH_2Br.CO.CHBr.CH_2.COOH$ und $CH_2.CO.CBr_2.CH_2.COOH$ in Betracht. Um die Plätze der Br-Atome zu bestimmen, unterwarf Vf. die Dibromlävulinsäure der Oxydation mit konz. Salpetersäure. Es bildeten sich dabei *Dibromdinitromethan*, $CBr_2(NO_2)_2$, und *Monobrombernsteinsäure*. Vf. sieht dieses Resultat als Beweis an, daſs die Br-Atome verschiedenen C-Atomen angehören, und daſs mithin die Formel $CH_2Br.CO.CHBr.COOH$ die richtige ist. Bezüglich der Eigenschaften des Dibromdinitromethans bestätigt Vf. im wesentlichen frühere Angaben anderer Forscher. Zum Schlusse macht Vf. noch einige vorläufige Mitteilungen über die *Tetrinsäure*, sich die Weiterbearbeitung dieses Themas vorbehaltend. (Ber. Dtsch. chem Ges. **26**. 2216—21. 25/9. [14/12.] Jena.) SACHSSE.

E. Baumann, *Über die Oxydation der beiden Trithioacetaldehyde (Über Thioaldehyde. X. Mitteilung).* Ebenso wie der Trithioformaldehyd zwei Sulfone bei der Oxydation ergiebt, das Trimethylentrisulfon und das Trimethylendisulfonsulfid (vgl. **92**. I. 431), so geben auch die Trithioacetaldehyde ein Trisulfon und ein Disulfonsulfid. Durch die vorliegende Arbeit wird entschieden, ob die beiden stereoisomeren Trithioacetaldehyde ein und dieselben Oxydationsprodukte oder zwei stereoisomere Körper liefern. Die Oxydation wurde mit völlig reinen Prodd. der α- (F. 102°) und der β-Modifikation (F. 125°) durch Permanganat und H_2SO_4 vorgenommen, nach Beendigung derselben wurde mit SO_2 versetzt, bis aller Braunstein gel. ist. Dabei bleiben die Oxydationsprodd. zurück und werden abfiltriert. Kalte NaOH löst aus dem Nd. das Trisulfon, welches mit H_2SO_4 niedergeschlagen wird. Der in NaOH unl. Teil besteht aus Disulfonsulfid u. stets etwas Trithioaldehyd. Aus A. krystallisiert das Disulfonsulfid rein, während der Trithioaldehyd gelöst bleibt. Beide Trithioaldehyde liefern dasselbe Disulfonsulfid, $H_3C.CH.S.CH.CH_3$ / $SO_2.CH.SO_2$ / CH_3, vom F. 283—284°, von gleicher Löslichkeit und gleichen Eigenschaften. Beide Trithioaldehyde liefern auch das gleiche Trisulfon, was nicht ganz leicht zu erweisen ist, da dieser Körper nicht schm. und swl. ist. Der Beweis hierfür wird durch Vergleichung von Salzen und anderen Derivaten demnächst von Herrn E. LOMNITZ geführt. Die Isomerie der Trithioaldehyde verschwindet also in den Oxydationsprodd., wird aber nicht durch Berührung mit dem Oxydationsmittel aufgehoben, da aus den Prodd. der Rk. sich beide Modifikationen des Trithioaldehyds in geringen Mengen unangegriffen wiedergewinnen lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2074—79. 25/9. [9/8.] Freiburg i. Br.) FROMM.

S. Gabriel und **Georg Pincus**, *Zur Kenntnis der Amidoketone* (vgl. A. ANGELI, S. 424). I. *Amidoaceton* entsteht bei der Spaltung von gereinigtem Acetonyl-

phtalimid, F. 124°, mit 20% HCl (vergleiche dagegen GOEDECKEMEYER) oder besser bei der Reduktion des Isonitrosoacetons mit Zinnchlorür oder mit Zinkstaub und Eisessig, oder mit metallischem Zinn und HCl, wenn eine Behandlung mit Alkalien vermieden wird. Das salzsaure und das bromwasserstoffsaure Amidoaceton sind zerfliefsliche Krystallmassen, das Sulfat wurde nur als zähes Öl erhalten. Das Chloroplatinat, F. 188—189°, ist sll. in W., l. in A., das Amidoacetonnatriumpikrat, F. 171—173°, ist ll. in W. Das Amidoaceton besitzt stark reduzierende Eigenschaften, es reduziert FEHLING'sche Lsg. schon in der Kälte und scheidet aus ammoniakal. Silberlsg. Metall ab. Durch Alkalien wird es aus seinen Salzen zum Teil unzersetzt abgeschieden. Mit Phenylhydrazin bildet das Amidoaceton Methylphenylglyoxalosazon, F. 144—145°, analog der Bildung von Glyoxalphenylosazon aus Amidoaldehyd (FISCHER, **93**. I. 385). Mit Rhodanwasserstoff entsteht statt des erwarteten Acetonylthioharnstoffes eine um H_2O ärmere Base, F. 242—245°. Vff. fassen den Vorgang nach folgender Gleichung auf:

$$\begin{matrix} H_2C.CO\,H_2N-H_2O \\ H_2\dot{C}.NH.\dot{C}S \end{matrix} = \begin{matrix} H_2C.C.NH \\ H\dot{C}\,.\,N \end{matrix}\!\!>\!\!CSH \text{ oder } \begin{matrix} H_2C.C\,.\,N \\ H\dot{C}.NH \end{matrix}\!\!>\!\!CSH,$$

halten also die neue Base für *α-* oder *β-Methylimidazolyl-μ-merkaptan*. Nach WOHL und MARCKWALD werden die Imidazolylmerkaptane durch verd. HNO_2 in Imidazole und Schwefelsäure verwandelt; aus der neuen Base entsteht durch HNO_2 in der That *α-* oder *β-Methylimidazol*, K_{764}. 263°, dessen Golddoppelsalz bei 200—201° schmilzt. Mit Hilfe von Oxydationsmitteln läfst sich das freie Amidoaceton in *Dimethylpyrazin*, K. 154°, überführen. STÖHR (vgl. S. 76) hat diesen Körper ohne Oxydationsmittel aus dem Isonitrosoaceton in geringerer Ausbeute als Vff. erhalten. Ebenso entsteht aus dem Amidoaldehyd das *Pyrazin*, F. 52—53°, K. 115—116°.

II. *Amidopropylmethylketon*, dessen HCl-Salz, F. 150—151°, sll. in W., ll. in w. A., unl. in Ä., entsteht wie Amidoaceton durch Reduktion von Isonitrosopropylmethylketon, wenn dabei Alkalisierung vermieden wird. Sein Platindoppelsalz ist ll. in W. und zersetzt sich bei 184°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2197—2209. 25/9. [24/7.*] Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

G. Schröter und **M. Lewinski**, *Über die Einwirkung des Thionylchlorids auf Carbaminsäureester*. MICHAELIS und LIEBERT haben gezeigt, dafs bei der Einw. von Thionylchlorid auf Säureamide unter Wasserabspaltung Nitrile entstehen. Bei der Einw. auf Carbaminsäureester wird aber nicht W. abgespalten, sondern Alkohol. Die Bildung der hierbei entstehenden Allophansäureester verläuft sehr glatt. So entsteht beim Erwärmen von 2 Mol. Urethan in der 4- bis 5-fachen Menge Bzl. mit einem Mol. Thionylchlorid *Allophansäureester*, F. 193—194°, in 70% der theoretischen Ausbeute. Cyanursäure entsteht hierbei nicht. Aus Thionylchlorid und Carbaminsäureamylester wurde *Allophansäureamylester*, F. 162°, erhalten. Eine weitere Alkoholentziehung aus dem Allophansäureester unter der Einw. von Thionylchlorid findet erst bei 140—150° statt, wenn man Xylol als Verdünnungsmittel anwendet. Es entstehen hierbei HCl, SO_2, Chloräthyl und *Cyanursäure*. — Eine Alkoholabspaltung durch Behandlung von Urethan mit Phosphortri- und -oxychlorid oder mit HCl zu bewirken, gelang nicht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2171—74. 25/9. [12/8.] Rostock.) BODLÄNDER.

J. M. Farchy u. **Julius Tafel**, *Über isomere Diamidobernsteinsäuren (Butandiamino-2,3-disäuren)*. Durch Reduktion des Diphenylhydrazons der Dioxyweinsäure hat TAFEL eine Diamidobernsteinsäure gewonnen:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.N : C.COOH \\ C_6H_5.NH.N : \dot{C}.COOH \end{matrix} + 8H = 2C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} H_2N.CH.COOH \\ H_2N.\dot{C}H.COOH \end{matrix}.$$

Bei der Darstellung des Phenylhydrazons ist die Bildung seines Anhydrids zu vermeiden, bei dessen Reduktion das früher empfohlene Abstumpfen des Alkalis sehr vorsichtig vorzunehmen, um gröfsere Mengen der Diamidosäure zu bekommen. Vff. finden neuerdings, dafs die so dargestellte Säure aus einem Gemenge zweier äufserlich ähnlichen Säuren besteht, deren eine wasserfrei, deren andere krystallwasserhaltig krystallisieren, deren eine unzersetzt sublimiert, während die andere beim Erhitzen sich vollständig zersetzt. Die wasserhaltige Säure ist wl. in W., die andere unl. in W., die erstere ist weit mehr l. in verd. NH_3 u. verd. HCl, als die letztere. Die Theorie läfst drei stereoisomere Diamidobernsteinsäuren nach der Formulierung von Emil Fischer voraussehen:

I	II	III
COOH	COOH	COOH
H.Ċ.NH_2	H_2N.Ċ.H	H.Ċ.NH_2
H.Ċ.NH_2	H.Ċ.NH_2	H_2N.Ċ.H
ĊOOH	ĊOOH	ĊOOH

von denen die Säure I die inaktive, nach Art der Mesoweinsäure, die Säuren II u. III die aktiven, nach Art der Rechts- und Links-Weinsäure sein müfsten. Da die letzteren zwei Säuren unter gleichen Reduktionsbedingungen entstehen müssen, so dürften sie sich nach Art der Traubensäure zu einer Verb. vereinigen. Vff. sehen daher ihre beiden Säuren als Analoge der Mesoweinsäure und Traubensäure an. Bei der Behandlung der beiden Säuren mit salpetriger Säure gelang es Vff., unter bestimmten Bedingungen aus der wasserfreien Säure Mesoweinsäure, aus der krystallwasserhaltigen Traubensäure zu erhalten, und sie bezeichnen daher die erstere als *Mesodiamidobernsteinsäure*, die letztere als *racemische Diamidobernsteinsäure*. Die von Lehrfeld (Ber. **24**. 1817) aus Dibrombernsteinsäure erhaltene Diamidosäure dürfte Mesosäure sein, welcher racemische Säure beigemengt ist. Die *Mesodiamidobernsteinsäure* ist die schon früher beschriebene (Ber. **20**. 247) Säure, ihr Kupfersalz krystallisiert aus Ammoniak in tiefblauen Krystallen mit H_2O, welches es bei 110 bis 115° verliert; ihr Diäthylester bildet ein salzsaures Salz, welches ll. in W. und l. in A. ist; ihr Diacetylderivat, zl. in W., wl. in A., unl. in Ä. u. Bzl., zersetzt sich bei ca. 235°; ihr Dibenzoylderivat schm. bei 213° u. Zers. Vorsichtig mit salpetriger Säure behandelt, geht die Mesodiamidosäure in Mesoweinsäure über. Die *racemische Diamidobernsteinsäure* kann durch Auskochen des Reduktionsproduktes mit W. gewonnen werden. Bequemer gewinnt man sie, indem man 10 g des Rohproduktes in 55 ccm 10%ig. HCl löst, mit 200 ccm W. versetzt und 24 Stunden stehen läfst. Hierbei scheidet sich die Mesosäure ab. Beim Neutralisieren des Filtrates mit Natron fällt sofort racemische Säure. Die letzte enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie bei 130—140° verliert; ihr Kupfersalz verliert sein Krystallwasser bei 130°; das Hydrochlorat ihres Diäthylesters hat bisher noch nicht zur Krystallisation gebracht werden können; ihr Diacetylderivat zersetzt sich bei 235°, ihr Dibenzoylderivat schm. bei 182° unter Gasentwicklung. Durch vorsichtige Behandlung der racemischen Säure mit salpetriger Säure entsteht in der Hauptsache Traubensäure und in sehr geringer Menge Mesoweinsäure, welch' letztere von einem geringen Gehalt an Mesodiamidosäure herrühren könnte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1980—90. 25/9. [29/7.] Würzburg. Univ.-Lab.) Fromm.

E. Klebs, *Über Diamidopropionsäure*. Zu ihrer Darst. wurde reine α-β-Dibrompropions., erhalten durch Oxydation des Dibrompropylalkohols, in 20 Äquivalent starkem wss. Ammoniak gelöst, im Rohr nach 24 Stunden allmählich auf 60° und zuletzt 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nachdem durch Eindampfen zur Trockne das freie NH_3 verjagt war, hinterblieb eine Salzmasse, welche, aus h. W. umkrystallisiert,

sich als das Monobromhydrat der Diamidopropions. erwies. Weifses, krystallinisches Pulver von schwach saurer Rk. auf Lackmus, l. in 125 Teilen W. von 20°, unl. in A., F. 228—230° unter Zers. Eine Lsg. der freien Amidos. wurde erhalten durch Behandeln des Bromhydrats mit PbO und Entbleien mit H_2S. Das Cu-Salz, ll. in W., durch Ausfällen mit A. in violettblauen, monoklinen Krystallen erhalten, hat die Zus. $(C_3H_7N_2O_2)_2Cu + 4H_2O$. — Das Chlorhydrat ist dem Bromhydrat sehr ähnlich, l. in 20 Teilen W., unl. in A., F. 225° unter Zers. — Die freie S. nimmt beim Eindampfen ihrer Lsg. aus der Luft CO_2 auf, wobei wahrscheinlich Verbb. entstehen, welche den carbamins. Salzen entsprechen. Durch Eindampfen der Lsg. im Vakuum und Versetzen mit A. wird die Säure in sehr hygroskopischen und zerfliefslichen Krystallen gewonnen. (Ber. Deutsch. chem. Ges. **26**. 2264—67. 25/9. [10/8.] Tübingen. (Physiol.-chem. Inst. MUHLERT.

Richard Möhlau und **R. Berger**, *Über die Einführung der Phenylgruppe in cyclische Verbindungen mittels Diazobenzol.* Eine Suspension des Diazochlorids in einem Überschufs der cyclischen Verb. wird am Rückflufskühler bis zum Eintritt der Rk erwärmt. Die Rk. wird darauf durch Abkühlen gemäfsigt und erst gegen Ende derselben wieder erwärmt. Bei den aromatischen KW-stoffen und beim Thiophen ist ein Zusatz von Aluminiumchlorid vorteilhaft, beim Pyridin und beim Chinolin ist dieser Zusatz überflüssig. Aus Diazobenzolchlorid und Bzl. entstehen Chlorbenzol u. Diphenyl; aus Diazobenzolchlorid und Toluol entstehen neben Chlorbenzol Phenyltolyle, K. 258—265°. Die Oxydation erweist, dafs die letzteren p-Phenyltolyl enthalten. Vff. vermuten, dafs auch o-Phenyltolyl entsteht. Aus Diazo-o- und p-toluolchlorid und Bzl., bezw. Toluol entstehen nur o- oder p-Chlortoluol. Aus Diazobenzolchlorid und Diphenyl entstehen neben Chlorbenzol p-Diphenylbenzol, F. 205°, aus Bzl. und Isodiphenylbenzol, F. 85°. Aus Diazobenzolchlorid und Naphtalin bilden sich Chlorbenzol, α- und β-Phenylnaphtalin (vergl. S. 75). Aus Diazobenzolchlorid und Thiophen entsteht ein Phenylthiophen, welches, weil verschieden von PAAL's α-Phenylthiophen, wohl *β-Phenylthiophen* sein dürfte, dieses bildet Blättchen aus W., F. 56—57°, K. 254°, ist ll. in A. und Essigsäure, sll. in Ä., CS_2, Chlf., Bzl. und Lg. Aus Diazobenzolchlorid und Pyridin entstehen α- und γ-Pyridin, deren Trennung durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Pikrate in A. bewirkt wird. Aus Diazobenzolchlorid und Chinolin wird Bzl.-1-(o-)Phenylchinolin gebildet. — Wenn in diesen Rkk. das Diazochlorid, einen aliphatischen KW-stoffrest enthält, oder wenn, wie im Diazonaphtalinchlorid eine zweite cyclische Kohlenstoffkette angelagert ist, so verlaufen dieselben nach der Gleichung:

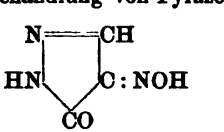
$$C_{10}H_7N_2Cl = N_2 + C_{10}H_7Cl,$$

in den übrigen Fällen verläuft neben dieser Rk. eine andere nach der Gleichung:

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_6 = HCl + N_2 + C_6H_5.C_6H_5.$$

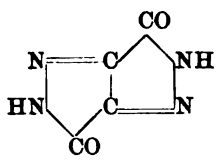
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1994—2004. 25/9. [3/8.] Dresden. Techn. Hochsch.) FROMM.

R. v. Rothenburg, *Über Pyrazolonabkömmlinge. Pyrazolon-(3)-carbonsäureäthylester* destilliert unzers. bei 179°; durch Verseifung des Esters oder durch Oxydation von 3-Methylpyrazolon mit Permanganat bildet sich *Pyrazolon-(3)-carbonsäure.* Bei Behandlung von Pyrazolon mit salpetriger Säure entsteht *(4)-Isonitrosopyrazolon*,



rotgelbe Nadeln von 87°. Bei Rektifikation des aus pyrazoloncarbonsaurem Kalk erhaltenen Pyrazolons geht *Dipyrazolonketon* als dickes, gelbes Öl bei 203 bis 204° über. Dasselbe giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin das bei 113° schm. *(3)-Dipyrazolon-Methylenphenylhydrazon.* Aus Oxalessigsäuremethylester oder Acetylendicarbonsäuremethyl-

ester oder durch Behandlung von Pyrazolon-3-carbonsäure mit Methylalkohol und HCl entsteht der bei 226,5—227,5° schm. *Pyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester*. Derselbe reagiert mit Diazobenzolsulfat unter Bildung von *(4)-Azobenzolpyrazolon-(4)-carbonsäuremethylester*, feuerrote Krystalle vom F. 209—211°; durch gasförmige salpetrige Säure wird der Ester in *(4)-Isonitrosopyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester* verwandelt, rote Krystalle vom F. 299—301°, dessen Lsg. in NH_3 mit Silbernitrat das Silbersalz der Isonitrosoverb. bildet. Mit Benzaldehyd giebt der Ester *(4)-Benzalpyrazolon-(3)-carbonsäuremethylester*, F. über 250°, mit konz. alkoh. NH_3 *Pyrazolon-(3)-carbonamid*, F. 219°. Die Isonitrosoverb. des Esters wird durch überschüssiges Hydrazinhydrat in *(4)-Hydrazinpyrazolon-(3)-carbonylhydrazin*, F. 250°, verwandelt, welches mit Benzaldehyd *(4)-Benzalazipyrazolon-(3)-carbonylbenzalhydrazin*, F. 217,5°, giebt. Die Isonitrosoverb. der Carbonsäure reagiert mit Hydrazinhydrat unter Bildung des *Laktams der (4)-Hydrazipyrazolon-(3)-carbonsäure*, einer Substanz der nebenstehenden Konstitution, welche also zum Pyrazolon in derselben Beziehung steht, wie das Naphtalin zum Benzol.



Aus Weinsäurester und Hydrazinhydrat wurde *Tartarylhydrazin*, $\begin{matrix}CH(OH).CO.NHNH_2\\ CH(OH).CO.NHNH_2\end{matrix}$, F. 182,5 bis 183°, und daraus Tartarylbenzalhydrazin, F. 225°, dargestellt. Es gelang nicht, durch vorsichtige Erwärmung des Tartarylhydrazins über seinen F. unter Wasserabspaltung einen hydrierten Abkömmling des Pyrazolonnaphtalins von obiger Formel zu erhalten. Ebenso wenig war es möglich, Pyrazolon durch Behandlung von β-Anilidoakrylsäureester mit Hydrazinhydrat zu erhalten. Phenyloxazolon giebt mit NH_3 in absolutalkoh. Lsg. kein (3)-Phenylpyrazolon; wohl aber führte Hydrazinhydrat das Oxazolon in (3)-Phenylpyrazolon über. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2053—59. 25/9. Kiel. 5/8.)

BODLÄNDER.

Eugen Bamberger, *Zur Frage der Valenz des Pyrrolstickstoffatoms*. Vf. polemisiert gegen die Auffassung von CIAMICIAN u. ZANETTI (vgl. S. 425), als wäre die schwache Basizität des Pyrrols eine Thatsache, durch welche seine Hypothese von der Pentavalenz des Pyrrolstickstoffatoms hinfällig würde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1946—47. 25/9. [19/7.] Zürich.)

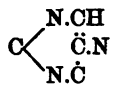
FROMM.

M. Krüger, *Die Konstitution des Hypoxanthins und Adenins*. Das Adenin, $C_5H_5N_5$, steht zum Hypoxanthin, $C_5H_4N_4O$, in derselben Beziehung wie Guanin zum Xanthin. Mit der Konstitution des einen ist daher auch die des anderen Körpers vollständig aufgeschlossen. Durch konz. Salzsäure werden Adenin, Harnsäure, Xanthin und Hypoxanthin in Glykokoll, Ammoniak, Ameisensäure und Kohlensäure gespalten (vgl. **92**. I. 89. 667), und zwar nach folgenden Gleichungen:

Adenin	$C_5H_5N_5$	$+ 8H_2O =$	$C_2H_5NO_2$	$+ 4NH_3 +$	$CO_2 +$	$2CH_2O_2$,
Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$	$+ 5H_2O =$	$C_2H_5NO_2$	$+ 3NH_3 +$	$3CO_2$,	
Xanthin	$C_5H_4N_4O_2$	$+ 6H_2O =$	$C_2H_5NO_2$	$+ 3NH_3 +$	$2CO_2 +$	CH_2O_2,
Hypoxanthin	$C_5H_4N_4O$	$+ 7H_2O =$	$C_2H_5NO_2$	$+ 3NH_3 +$	$CO_2 +$	$2CH_2O_2$.

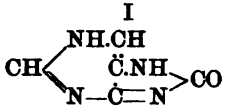
Vergegenwärtigt man sich die Konstitutionsformeln der Harnsäure und des Xanthins von MEDICUS und FISCHER, so zeigt sich, daſs die Anzahl der CO_2-Moleküle der Anzahl der im Molekül der gespaltenen Körper vorhandenen Carbonylgruppen, die Anzahl der Ameisensäuremoleküle dagegen den Methenylgruppen entspricht. Hiernach muſs man annehmen, daſs im Mol. des Hypoxanthins zwei Methenyl- und eine Carbonylgruppe vorhanden sind. Aus der Anzahl der bei der Spaltung des Mol. austretenden CO_2-Moleküle schlieſst Vf. ferner auf zwei Imidgruppen im Hypoxanthin. Die Spaltung der Harnsäure und der Basen durch konz. HCl erfolgt so, daſs die

H-Atome des W. an N, die O-Atome, resp. die Hydroxyle an die C-Atome treten. Nur wo eine doppelte Bindung zwischen zwei C-Atomen besteht, gehen die verschiedenen Bestandteile des W. an je ein C-Atom. Die einfachen Bindungen zwischen zwei C-Atomen werden nicht gelöst. Das Auftreten von Glykokoll unter den Spaltungsprodukten des Hypoxanthins ist daher nur durch das Vohandensein der Gruppe $\overset{\dot{N}}{C.C:C}$ zu erklären, die auch im Molekül der Harnsäure und des Xanthins enthalten ist. Nach früheren Verss. ist ferner, sowohl im Adenin wie im Hypoxanthin ein Alloxankern. Kombiniert man diesen Atomkomplex mit dem durch das Auftreten von Glykokoll bei der vorher besprochenen Spaltung bedingten, so mufs im Hypoxanthinmolekül die nebenstehende Anordnung der C- und N-Atome enthalten sein. Adenin und Hypoxanthin geben ferner ebenso wie Xanthin Monobromderivate, deren Existenz auf die Anwesenheit derselben Methenylgruppe zurückzuführen ist, wie sie im Xanthin vorkommt.

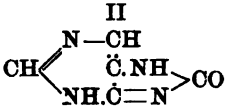


Zur Vervollständigung des Hypoxanthinmoleküls ist nur noch die Einfügung je eines C- und N-Atoms erforderlich. Da kaum eine andere Anordnung denkbar ist, als die im Xanthin gegebene, so würde, was die gegenseitige Stellung der N- u. C-Atome anlangt, die Konstitution des Hypoxanthins mit der des Xanthins identisch sein. Unterschiede können nur in der Stellung der H- und C-Atome stattfinden. Unter Berücksichtigung aller Thatsachen mufs man das Hypoxanthin aus dem Xanthin in der Weise entstanden denken, dafs man eine Carbonylgruppe des Xanthins in eine Methenylgruppe verwandelt unter gleichzeitiger Überführung der einfachen Bindung zwischen dem C-Atom u. einem der benachbarten N-Atome in eine doppelte Bindung. Aus dem Harnstoffrest $CO<\overset{NH}{N}$ würde dann werden $CH\ll\overset{N}{N}$. Da nun Xanthin zwei Carbonylgruppen enthält, so würde man die folgenden drei Formeln für Hypoxanthin erhalten:

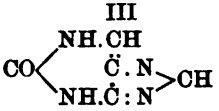
I



II

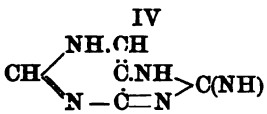


III

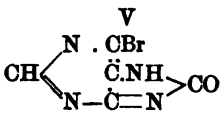


Formel I oder II erklären die geringe Ausbeute an Alloxan und die verhältnismäfsig grofse an Harnstoff bei der Oxydation des Hypoxanthins. Die Formel III ist auch durch die Resultate bei der Spaltung des Dimethylhypoxanthins ausgeschlossen, so dafs nur die im wesentlichen gleichen Formeln I und II für das Hypoxanthin übrig bleiben. Nimmt man I als richtig an, so ergiebt sich weiter IV für das Adenin, V für das Bromhypoxanthin und VI für das Bromadenin:

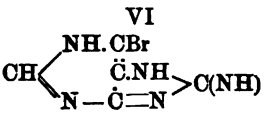
IV



V



VI



Vf. beschreibt nun die Darst. und die Eigenschaften des *Bromhypoxanthins*, $C_5H_3BrN_4O$. Dasselbe wird durch Salzsäure und chlorsaures Kali in Alloxan und Harnstoff verwandelt. (Die Ausbeute an Alloxan betrug 10% und an Harnstoff 45% der theoretischen.) Das *Dimethylhypoxanthin*, $C_7H_8N_4O$, stellt ein vollständig substituiertes Hypoxanthin dar, bei seiner Spaltung durch HCl wird das eine Methyl als Methylamin, das andere als Methylglykokoll (Sarkosin) abgeschieden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1914—22. 25/9. [10/7.] Berlin. Chem. Abtl. d. physiol. Inst.) Sachsse.

Heinrich Biltz, *Über die Aluminiumchloridsynthese.* Vf. prüft die Eigenschaften des reinen, aus Aluminium bereiteten Aluminiumchlorids bei der Synthese (vgl. GATTERMANN und STOCKHAUSEN **93.** I. 89). Er findet, daſs dieses reine Produkt zuweilen schlechter wirkt als ein minder reines oder durch Liegen an der Luft abgeschwächtes, so besonders bei der Darst. von *Tetraphenyläthan* aus Stilbendibromid nach ANSCHÜTZ. Dagegen ist das reine Produkt mit Vorteil zu verwenden bei der Darst. von *Triphenylmethan* aus Bzl. und Chlf. Es empfiehlt sich hierbei, das Gemisch nicht länger als eine Stunde im Sieden zu erhalten, weil sich sonst Diphenylenphenylmethan, F. 145°, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>CH.C_6H_5$, bildet, welches sich nur schwer von Triphenylmethan trennen läſst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1960—62. 25/9. [20/7.] Greifswald. Univ.-Lab.) FROMM.

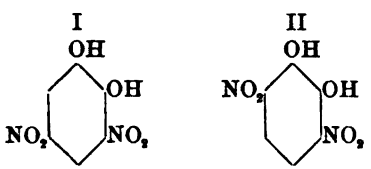
C. Willgerodt, *Über isomere Chlorjodoso- und Chlorjodobenzole, sowie über das m-Bromjodoso- und m-Bromjodobenzol und Derivate desselben.* Jodidchloride, $o\text{-}Cl.C_6H_4JCl_2$, hellgelbes, krystallinisches Pulver, Zersetzungspunkt 95—98°; $m\text{-}Cl.C_6H_4JCl_2$, hellgelbe lange Nadeln, Zersetzungspunkt 100°; $p\text{-}Cl.C_6H_4JCl_2$, hellgelbe Nadeln, Zersetzungspunkt 116—117°; $m\text{-}Br.C_6H_4.JCl_2$, hellgelbe Nädelchen, Zersetzungspunkt 104°. Alle diese Jodidchloride gehen durch verd. NaOH in die entsprechenden Jodosobasen über, von denen die o-Chlorverb. bei 83—85° explodiert, die übrigen sich bei 85° ohne Explosion umsetzen. Die Umsetzungstemperatur der Jodosobasen sind von den Zersetzungs- oder Explosionstemperaturen zu unterscheiden. Erstere liegen zuweilen relativ tief, letztere zuweilen relativ hoch. Essigsaure Jodosoverbb.: $o\text{-}Cl.C_6H_4J(C_2H_3O_2)_2$, F. 140°; $m\text{-}Cl.C_6H_4J(C_2H_3O_2)_2$, F. 154—155°; $p\text{-}Cl.C_6H_4J(C_2H_3O_2)_2$, Zersetzungspunkt 185—190°; $m\text{-}Br.C_6H_4J(C_2H_3O_2)_2$, F. 163—164°. Die chromsauren Jodosoverbb. obiger Basen sind dargestellt, aber noch nicht näher untersucht. Die Jodoverbb. sind wl. in Eg., W. und A., die o-Cl-Verb. explodiert bei 203°, die m-Cl-Verb. bei 233°, die p-Cl-Verb. bei 243°, die m-Br-Verb. bei 230°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26.** 1947—50. 25/9. [16/7.] Freiburg i. B.) FROMM.

Heinrich Biltz, *Über die Einwirkung von Chloral auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid.* In ein Gemisch von 1000 g Bzl., 300 g CS_2, 60 g Chloral, welches auf 60° erwärmt ist, werden 60 g reines, aus Aluminium bereitetes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen (3—5 g) nach und nach eingetragen. Nachdem etwa ein Drittel des Aluminiumchlorides eingetragen ist, wird $^1/_4$ Stunde unter Rückfluſs erwärmt. Nach Beendigung des Eintragens wird 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Die so entstehende dunkelbraune Masse wird mit dem gleichen Vol. W. gewaschen und dann auf 100—130 ccm eingeengt. Nach einigem Stehen scheiden sich Krystalle aus, welche, aus Bzl. umkrystallisiert, *Tetraphenyläthan*, F. 207,5°, lange Nadeln aus Eg., K. 379—383°, neben etwas Triphenylmethan und einem noch nicht untersuchten KW-stoff, F. 220°, liefern. Die von den Krystallen abgesaugte Lauge lieferte beim Fraktionieren nach einander die folgenden Produkte: 1. *Diphenyldichloräthylen*, F. 80°, K. 336°, groſse Krystalle aus A., giebt mit Br- oder Cl-Additionsprodukte. Diphenyldichlordibromäthan, $(C_6H_5)_2BrC.CBrCl_2$, F. 120—120,5°, und Diphenyltetrachloräthan, $(C_6H_5)_2C.Cl.CCl_3$, F. 85°. 2. *Triphenylvinylalkohol*, F. 136°, seideglänzende, monokline Krystalle aus A., sll. in Chlf., ll. in Bzl., wl. in A. Das Molekulargewicht dieses Körpers wurde zu 289 und 282 bestimmt statt 272. Da dieses Produkt weder ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon lieferte, so konnte es der gesuchte Triphenylacetaldehyd nicht sein; da dasselbe bei den Oxydationen Benzoësäure und Benzophenon, beim Behandeln mit alkoh. NaOH Benzoësäure und Diphenylmethan ergab, so wurde es als Triphenylvinylalkohol, $(C_6H_5)_2.C:C(OH)C_6H_5$, angesprochen. 3. *Ein Kohlenwasserstoff*, F. 233°, aus Ä. und A., welcher bei der

Oxydation in ein Produkt vom F. 166—167° übergeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1952—60. 25/9. [20/7.] Greifswald. Univ.-Lab.) FROMM.

Victor Meyer, *Herrn C. Willgerodt zur Antwort.* Vf. erwidert auf die Polemik WILLGERODT's (vgl. S. 429) und kommt im besonderen auf die Behauptung WILLGERODT's zurück, daſs die hochschmelzende Form der Jodosobenzoësäure ein unreines Produkt sei, welches in Jodosäure zum Teil übergegangen sei. In der That ist nach Vf. die bei 244° schm. Jodososäure nach Eigenschaften und Analyse die reinste bisher erhaltene Jodososäure, in der That liefert sie auch nach dem von WILLGERODT vorgeschlagenen Umkrystallisieren aus Eg. keine Jodosäure. Vf. kündigt an, daſs er das ganze von ihm erschlossene Gebiet ohne Rücksichtnahme auf WILLGERODT behandeln werde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2118—22. 25/9. [5/8.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

R. Nietzky und **Fr. Moll**, *Über Dinitrobrenzkatechin und seine Überführung in Nitranilsäure.* Durch Eintragen von Diacetylbrenzkatechin in die achtfache Menge auf 0° gehaltene, höchstkonzentrierte Salpeters. u. Gieſsen der Lsg. auf Eis erhielten Vff. ein Dinitrodiacetylbrenzkatechin in gelben Krystallen, F. 124°. Durch Verseifen, am besten durch L. in k. konz. H_2SO_4 und Ausfällen mit W., wird das Dinitrobrenzkatechin selbst erhalten, aus A. in gelben Nadeln, F. 164°, krystallisierend. Wird dasselbe in gut gekühlter Salpeterschwefels. gelöst, mit Eis verdünnt u. dann mit K_2CO_3 übersättigt, so scheidet sich das Kaliumsalz der Nitranilsäure in feinen Nadeln aus. Mit der Bildung derselben aus Brenzkatechin ist auch erwiesen, daſs das von GRUBER aus der Protokatechus. erhaltene Dinitrodioxychinon identisch mit Nitranils. ist. Dieselbe wird übrigens aus dem Brenzkatechin auch direkt durch Einw. von Salpeterschwefels. erhalten. Durch Reduktion wird das Dinitrobrenzkatechin in eine Diamidoverbindung übergeführt, deren Chlorhydrat die Formel $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2.2HCl$ besitzt. Die freie Base oxydiert sich sofort an der Luft, u. es scheidet sich Diimidobrenzkatechin in stahlblauen Nadeln aus. Die Diamidoverb. reagiert nicht mit o-Diketonen, enthält also die Amidogruppen jedenfalls nicht in Orthostellung. Es bleiben damit also für das Dinitrobrenzkatechin beistehende zwei Formeln übrig. Da bei Nitrierung von Acetyl-hydrochinon und -resorcin die Nitrogruppen in Metastellung zu einander treten, ist Formel I am wahrscheinlichsten, während sich nach Formel II am ungezwungensten die Bildung von Nitranils. erklären läſst. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2182—84. 25/9. [14/8.] Basel. Univ.-Lab.) MUHLERT.



Th. Zincke und **Fr. Küster**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Brenzkatechin und o-Amidophenol. V. Einwirkung von Alkali auf das bei 92° schmelzende Keton C_5Cl_6O.* Chlor wirkt nach Vff. (**88**. 1382) auf o-Amidophenol unter Bildung des Diketons (I), $C_6Cl_6O_2$, welches in eine Oxysäure (II), $C_5Cl_5(OH)CO_2H$, und weiter in ein $\beta\gamma$-Keton (III), C_5Cl_6O (F. 31°), übergeführt werden kann. Letzteres giebt bei der Spaltung durch Alkali eine Säure (IV), C_4Cl_5COOH (F. 127°), und diese durch Reduktion eine ungesättigte Fettsäure (V), C_4H_7COOH (K. 192—194°), welche sich nach ihrem Verhalten bei der Oxydation (Prodd. Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure) als *Äthylidenpropionsäure*, $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$, erwies.

Durch Erhitzen geht die Oxysäure (II) in eine isomere Säure (VI) über, aus welcher durch Oxydation ein dem ersten $\beta\gamma$-Keton isomeres $\gamma\gamma$-Keton (VII), C_5Cl_6O (F. 92°), resultiert, das auch durch Erhitzen des $\beta\gamma$-Ketons erhalten werden kann. Das zweite Keton ($\gamma:\gamma$) kann wieder rückwärts in das erste ($\beta:\gamma$) übergeführt werden. Beide Ketone liefern mit PCl_5 dasselbe Chlorid; das verschiedene Verhalten

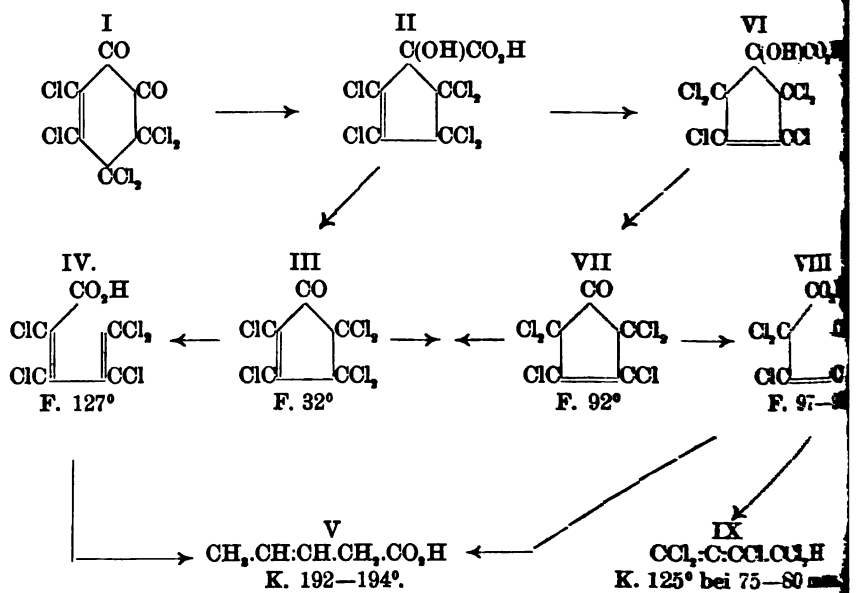
gegen Cyankalium und gegen Ammoniak findet jedoch durch die gegebenen Fo… keine ausreichende Erklärung.

Durch Behandlung des $\gamma\gamma$-Ketons, C_5Cl_6O (F. 92°), mit Natronlauge (10%ig … 0° resultiert das *Natriumsalz* der Pentachlorbutencarbonsäure, C_4Cl_5COONa (… glzd. Schüppchen), aus welchem die Säure (VIII), $C_4Cl_5.COOH$ (F. 97—98°), … in schneeweifsen Nädelchen gewonnen wird. Die Pentachlorbutencarbonsäure (VI… ist aufserordentlich zersetzlich u. zerfällt schon beim schwachen Erwärmen der … Lsg. hauptsächlich in CO_2 u. Pentachlorbuten (IX), C_4Cl_5H (K. 125° bei 75—80 … farbl. Öl von charakteristischem Geruch):

$$C_4Cl_5COOH = C_4Cl_5H + CO_2.$$

In gleicher Weise giebt das $\gamma:\gamma$-Keton, C_5Cl_5BrO (F. 102°; **90**. II. 432, … Alkali bei niedriger Temperatur die Tetrachlormonobrombutencarbonsäure, $C_4Cl_4BrCO_2H$ (F. 101—101,5°, resp. 114°; weifse mikr. Prismen), welche ebenso zersetzlich ist, … obige Säure $C_4Cl_6CO_2H$ (F. 97—98). Es weichen demnach die beiden isomeren Sä… C_4Cl_5COOH (IV und VIII) in ihrem Verhalten sehr von einander ab; beide … jedoch durch Reduktion zu der gleichen *Äthylidenpropionsäure* $CH_3.CH:CH.CH_2CO$… (K. 192—194°), wie sich teils aus der Bestimmung der Löslichkeit der Bariums… teils aus der Oxydation der Säuren mit $KMnO_4$ zu den gleichen Prodd. Kohlens… Oxalsäure und Essigsäure ergiebt. Vff. erhielten demnach aus beiden Ketonen … und VII) ein und dieselbe Säure, und diese erwies sich mit der Säure des Ba… riumsalzes, welches sich aus der Propylidenessigsäure von Komnenos darstellen … als identisch.

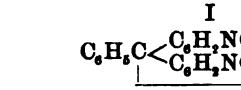
Obige Beziehungen u. Übergänge ergeben sich aus folgender Zusammenstell…



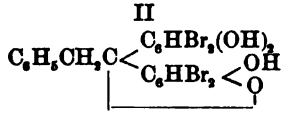
Hinsichtlich auftretender Nebenprodd. sei erwähnt, dafs bei der Bildung … Säure (VIII, F. 97—98°) aus dem $\gamma:\gamma$-Keton (VII, F. 92°) kleine Mengen der … meren Säure (IV, F. 127°) wohl infolge einer Umlagerung auftreten. Die Arbeit … fortgesetzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2104—17. 25/9. [9/8.] Marburg. Chem. … Wachen…

Georg Cohn, *Kondensationsprodukte einbasischer Säuren mit Resorcin.* Durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Zusatz von Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid bei 170—190°, Auskochen mit W. und Krystallisieren aus einem Gemisch von A. und Eg. wurde *Resorcinbenzeïn* erhalten. Dasselbe bildet braune Blätter von lebhaft blauem Oberflächenschimmer und giebt leicht halogenierte Substitutionsprodukte. Di-, Tetra- und Pentabromresorcinbenzeïn wurden isoliert; sie sind wl., zeigen in alkoh. Lsg. starke gelbe bis gelbgrüne Fluoreszenz und färben Seide gelbrot bis rot. Durch Einw. von rauchender HNO_3 entsteht *Dinitroresorcinbenzeïn* (I), rote Nadeln. Aus Phenylessigsäure und Resorcin wurde *Resorcinphenylaceteïn*, F. 266—268°, erhalten, welches sich dem Resorcinphtaleïn und -benzeïn analog verhält. In alkal. Lsg. zeigt es eine äufserst intensive, leuchtend grüne Fluoreszenz

I



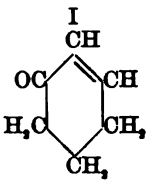
II



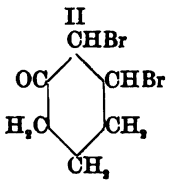
und wird aus den alkal. Lsgg. schon durch CO_2 in gelbroten Flocken ausgefällt. Bei Behandlung mit Brom entsteht *Tetrabromresorcinphenylaceteïn* (II), F. 236°, das dem Phtalsäureeosin äufserst ähnlich ist, aber Seide mit einem etwas stärker gelben Stich färbt. Die Eigenschaften dieser und anderer Eosine sind so übereinstimmend, dafs die Eosinfunktion als unabhängig von der Beschaffenheit der aromatischen Säure und abhängig nur von der Bindung zweier mit je zwei Bromatomen beladenen Resorcinreste an ein Carboxylkohlenstoffatom betrachtet werden mufs. *Tetranitroresorcinphenylaceteïn* bildet ein gelbes Pulver und färbt Wolle und Seide braun. Beim Kochen mit überschüssigem Alkali geht die braune Farbe wahrscheinlich unter Addition von einem Mol. W. in rot über. Das aus Resorcin und Zimmtsäure dargestellte *Resorcincinnamyleïn* ist ein brauner, amorpher Körper, wird bei 100° metallisch grün und l. sich ohne Fluoreszenz in A. mit roter Farbe. Bei der Bromierung entsteht *Hexabromresorcincinnamyleïn*, welches Seide violettblau färbt und in keinem Lösungsmittel Fluoreszenzerscheinungen zeigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2064 bis 2068. 25/9.) BODLÄNDER.

E. Knoevenagel, *Über eine Synthese von Phenolen mittels Acetessigester* (vgl. S. 42). Bei Kondensationen von Acetessigester mit Aldehyden entstehen Körper, denen KEKULÉ's Campherring zu Grunde liegt (I). Diese addieren Brom und gehen in unbeständige Dibromide (II) über, welch letztere merkwürdigerweise bei längerem Stehen oder beim Erwärmen HBr abspalten u. in *Phenole* (III) übergehen.

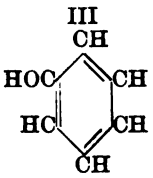
I



II



III



So entsteht aus dem 3-Methyl-Δ_2-keto-R-hexen, *m-Kresol*, K. 201—202°, aus dem 3,5-Dimethyl-Δ_2-keto-R-hexen, *s-Xylenol*, F. 64°, K. 220—221°. Diese Umsetzungen der Keto-R-hexene erinnern an die Einwirkung von J auf Campher, wobei auch ein Phenol, das Carvacrol, gebildet wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1951—52. 25/9. [20/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) FROMM.

R. Nietzky und **Fr. Moll**, *Über einige Derivate des Phloroglucins.* Wird Triacetylphloroglucin in die 5—6-fache Menge absol. Salpeters. eingetragen, dann in Eiswasser gegossen u. mit Kalilauge übersättigt, so fällt das Kaliumsalz des Trinitro-

phloroglucins in schönen, goldgelben Nadeln aus. Die freie Verb. hat F. 150° und ist identisch mit dem von BENEDICT aus dem Trinitrosoderivat erhaltenen Produkt. Ein Mono- oder Dinitroprod. gelang es Vff. nicht, auf obigem Wege zu gewinnen. Von dem entsprechenden Triamidophloroglucin wurde ein Zinndoppelsalz u. ein Chlorhydrat in farblosen, an der Luft sich bald braun färbenden Nadeln erhalten. Bei Oxydation sollte das Triamidophloroglucin, wie andere vollständig substituierte Benzolderivate, z. B. das Diamidotetroxybenzol in Trichinoyl und Krokonsäure übergehen. Erstere Verb. konnten Vff. nicht erhalten, weder durch $FeCl_3$, noch Chroms., Salpetersäure etc., dagegen durch Oxydation in alk. Lsg. Krokons., indem sie die Lsg. des Triamidochlorhydrats mit Na_2CO_3 im Überschuſs versetzten u. mit Weldonschlamm kochten, bis die Fl. eine gelbe Farbe annahm. In der Absicht, zu dem Hexaamidobenzol zu gelangen, versuchten Vff. ferner, durch Einw. von Hydroxylamin auf das Trinitrosophloroglucin das Hexaoxim des Hexamethylens und durch Einw. von NH_3 ein Oximimid darzustellen. Im ersten Falle trat jedoch tiefgreifende Zers. ein, im zweiten Falle gelang es ihnen, nur bis zu einem Diimid zu gelangen, das letzte Sauerstoffatom konnten sie jedoch bisher nicht substituieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2185—87. 25/9. [14/8.] Basel. Univ.-Lab.) MUHLERT.

Karl Bülow, *Einwirkung von Säureamiden auf Benzaldehyd.* Durch Erhitzung von Benzaldehyd mit Formamid im Wasserbade erhält man *Benzylidendiformamid*, $C_6H_5CH(NHCHO)_2$. Wesentlich anders verläuft die Rk., wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. Man erhält dabei *Tetraphenylpyrazin*, $C_{28}H_{20}N_2$, das sich nach einer sekundären Rk. bildet, und ein weiſses krystallinisches Pulver, das mindestens aus zwei Körpern besteht, deren Unters. ausgeführt werden soll. In ähnlicher Weise findet die Einw. von Acetamid auf Benzaldehyd statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1972—74. 25/9. [3/8.].) SACHSSE.

Wilhelm Wislicenus, *Über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Oxalessigester.* Der bei dieser Einwirkung entstehende Körper $C_{13}H_{12}O_5$ ist nicht die Säure $\begin{matrix} CO.COOH \\ H_5C_2.O_2C.\dot{C}:CH.C_6H_5 \end{matrix}$, für die sie von Vf. und JENSEN (**93**. I. 77) gehalten wurde, sondern der *Ketophenylparakonsäureester*, welcher nach folgender Gleichung entsteht:

$$\underset{\text{Oxalessigester}}{\begin{matrix} CO.COOC_2H_5 \\ H_5C_2.O_2C.\dot{C}H_2 \end{matrix}} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{CHO.C_6H_5} =$$

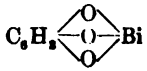
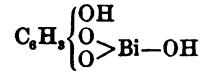
$$\underset{\text{Hypothet. Zwischenprod.}}{\begin{matrix} CO.COOC_2H_5 \\ H_5C_2.O_2\dot{C}.CH.CH(OH).C_6H_5 \end{matrix}} = C_2H_6O + \underset{\text{Ketophenylparakonsäureester.}}{\begin{matrix} CO.CO \\ \cdot \quad >O \\ H_5C_2.O_2C.CH.CH.C_6H_5 \end{matrix}}$$

Dieser Ester ist trotz stark saurer Eigenschaften keine Säure, da er sich nicht esterifizieren läſst, und enthält keine doppelte Bindung, da er kein Br addiert. Der Ester bildet eine Natriumverbindung u. zerfällt bei der Verseifung in Benzaldehyd u. Oxalessigsäuremonoäthylester. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht aus dem Ketophenylparakonsäureester der *Phenyloxyparakonsäureester*, F. 86—88°. Kleine Nadeln aus verd. A. $\begin{matrix} H_5C_2.O_2C.CH \quad . \quad CH.C_6H_5 \\ \cdot \qquad\qquad >O \\ CH(OH)CO \end{matrix}$. Beim Kochen mit NaOH geht der Phenyloxyparakonsäureester in das Natriumsalz der *Phenyloxyitamalsäure* über, deren Silbersalz analysiert wurde. $\begin{matrix} CH(OH).COOH \\ HO_2C.\dot{C}H.CH(OH).C_6H_5 \end{matrix}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2144—47. 25/9. [10/8.] Würzburg. Univ.-Lab.) FROMM.

A. Hantzsch und **A. Werner**, *Entgegnung* (vergl. S. 432). Vff. erwidern auf

die Polemik Lossen's, ohne sachlich Neues zu bringen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2069—70. 25/9. [9/8.] Würzburg. u. Zürich.) Fromm.

Arnold Voswinkel, *Zur Herstellung basischer organischer Wismutsalze.* Im Anschluſs an die Notiz von Causse (S. 682) teilt Vf. ein Verf. zur Darst. dieser Salze mit, das sich auf die Löslichkeit von $BiCl_3$ in 25%ig. NaCl-Lsg. gründet. — 1. Darst. von *basisch gallussaurem Wismut.* 100 g $BiCl_3$ werden in 1800 g 25%ig. NaCl-Lsg. gel.; dann wird filtriert. Hierzu werden 400 g Gallussäure gegeben und das Ganze zum Sd. erhitzt. Es wird unter Ersatz des verdampfenden W. 20 Min. im Sd. erhalten und das Reaktionsprod. in so viel W. eingegossen, daſs die überschüssige Gallussäure gel. bleibt, ausgewaschen und getrocknet. Das Salz enthält 49,2—50% Bi und hat die Zus. I.

I $C_6H_2<\begin{matrix}(OH)_2\\CO_2-Bi<OH\\\quad\quad\ OH\end{matrix}$ II  III 

2. Darst. von *basisch pyrogallussaurem Wismut.* 150 g Pyrogallol werden in 650 g 25%ig. NaCl-Lsg. gel., andererseits 316 g $BiCl_3$ in 1000 g 25%ig. NaCl-Lsg. Die filtrierten Lsgg. werden gemischt, ½ Stunde im Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprod. in die 20fache Menge W. eingegossen. Der Nd. wird bis zum Verschwinden der Cl-Rk. gewaschen. Der Nd. hat nicht die von Causse angegebene Formel II, sondern nach Bi-Bestimmungen Vfs. die Formel III. — An Stelle von NaCl lassen sich andere Alkalichloride und Erdalkalichloride und anstatt der freien Gallussäure deren in W. l. Salze verwenden. (Pharm. Ztg. **38**. 594.) Hefelmann.

Emil Fischer und **Walter L. Jennings**, *Über die Konstitution des Hydrocyanrosanilins und des Fuchsins.* Nach E. und O. Fischer ist das *Hydrocyanpararosanilin* die Triamidoverb. eines Cyantriphenylmethans und besitzt daher die Struktur $(NH_2.C_6H_4)_3:C.CN$. Der Beweis hierfür gelang Vffn. durch Gewinnung von *Triphenylacetonitril*, $C_{20}H_{15}N$ (F. 127°, gelbe Krystalle aus Bzl. mittels Lg.), aus dem Hydrocyanpararosanilin nach der Sandmeyer-Gattermann'schen Methode (Diazotieren und Behandeln mit fein verteiltem, vom Zink gereinigten Kupfer; **90**. I. 999).

Aus diesem Resultat ergiebt sich für das *Fuchsin*, daſs die von Rosenstiehl (**93**. I. 564) für dasselbe aufgestellte Formel eines Triamidotriphenylmethylchlorids $(NH_2.C_6H_4)_3:C.Cl$ nicht richtig sein kann, da sich dann Hydrocyanrosanilin und Fuchsin wie alle gleich konstituierten Chlor- u. Cyanverbb. sehr ähnlich sein müſsten. Dieses ist aber nicht der Fall. Fuchsin ist gefärbt, l. in W., durch Basen leicht zersetzbar und trägt alle Merkmale eines Salzes. Hydrocyanrosanilin ist hingegen farblos, unl. in W., gegen Alkalien ganz beständig und das vollkommene Analogon des Leukanilins.

Auch für die Beziehungen des Fuchsins zur Rosolsäure giebt die Rosenstiehl'sche Formel keine Erklärung.

Die von R. Nietzki für Fuchsin und Rosolsäure aufgestellten Formeln $(NH_2.C_6H_4)_2:C{=}C_6H_4{=}NH.HCl$ und $(HO.C_6H_4)_2:C{=}C_6H_4{=}O$ erklären die Thatsachen ebenso gut als die älteren Formeln:

$$(NH_2.C_6H_4)_2{:}\underline{C.C_6H_4.NH.HCl} \quad \text{und} \quad (HO.C_6H_4)_2{:}\underline{C.C_6H_4.O},$$

sind aber nur eine Übersetzung der letzteren im Sinne der veränderten Chinonforme $O:C_6H_4:O$ (Diketon), statt $\underline{O.C_6H_4.O}$ (Peroxyd).

Hinsichtlich des gegen die ältere und somit auch gegen die Nietzki'sche Formel des Fuchsins von Rosenstiehl gebrachten Einwandes, daſs die primären Salze des

Rosanilins noch 3 Mol. Säure binden können, ist zu bemerken, daſs Fuchsin als ungesättigte Verb. (Bildung von Leukanilin, Hydrocyananilin) Halogenwasserstoff auch noch in anderer Weise als mittels basischer Gruppen anlagern kann, wie auch das mit demselben vergleichbare Chinon leicht Salzsäure addiert.

Die Konstitution des Rosanilins mit 4 Mol. Säure läſst sich vorläufig nicht sicher feststellen.

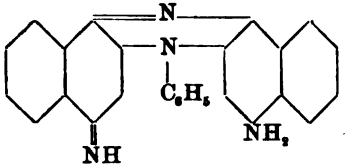
Die Diazoverb. des Rosanilins betrachteten E. und O. Fischer als einfaches Derivat des Triphenylcarbinols, jedoch konnten dieselben die dem Chlorid gegebene Formel $(ClN_2.C_6H_4)_3 : C.OH$ durch Verwandlung in Triphenylcarbinol nicht beweisen. Letzteres gelang Vffn. ebenfalls, indem aus Pararosanilin durch Diazotierung und Behandeln mit fein verteiltem Kupfer in der Kälte *Triphenylcarbinol* (F. 159—160°) gewonnen wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2221—25. 25/9. [24/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Wachter.

Otto Fischer u. **Eduard Hepp**, *Über die Einwirkung von Alkalien auf p-Nitrotoluol, resp. p-Nitrotoluolsulfosäure.* Durch die Einw. von Alkk. auf p-Nitrotoluol u. seine Sulfosäure werden eigentümliche Farbstoffe erhalten, über deren Konstitution man bisher noch ganz im Unklaren war. Die aus ersterem erhaltene Substanz wurde als Azoxystilben angesprochen, die aus der Sulfos. erhaltenen Farbstoffe erlangten als Sonnengelb, Mikadobraun und Mikadoorange technische Wichtigkeit. Vff. gelang es nun, aus p-Nitrotoluol und Natronhydrat + Holzgeist auſser dem von Klinger (Ber. **16**. 941) beschriebenen roten Körper als Zwischenprodukte p-Dinitrodibenzyl-p-Dinitrostilben u. p-Dinitrosostilben zu isolieren u. in analoger Weise die Disulfoss. des Dinitro- und des Dinitrosostilbens darzustellen.

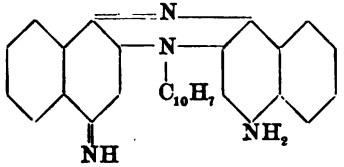
1 Tl. p-Nitrotoluol wird unter Umrühren und gelindem Erwärmen eingetragen in 10 Tle. methylalkoh. Natronlauge (1 Tl. NaOH, 4 Tle. Methylalkohol). Die M. wird alsbald rot und erstarrt zu einem dicken Brei, der mit W. verd. und filtriert wird. Derselbe enthält p-Dinitrodibenzyl, F. 179°, l. in A., etwas p-Dinitrostilben und hauptsächlich einen von Vff. vorläufig als p-Dinitrostilben bezeichneten Körper der Zus. $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Derselbe ist l. nur in hochsiedenden Substanzen, wie z. B. Benzoësäureäthylester, und wird daraus in orangegelben, rundlichen Krystallwärzchen, F. 263°, erhalten, unl. in SS. und Alkk. In konz. H_2SO_4 löst es sich mit kirschroter Farbe. Vff. lassen es unbestimmt, ob ein wahres Dinitrosoderivat vorliegt, oder ob die beiden N-Atome durch Sauerstoff unter einander verbunden sind. Durch längeres Kochen mit Nitrobenzol, Anilin oder Dimethylanilin geht es in Prodd. über, die sich in H_2SO_4 mit violetter Farbe lösen.

Wird 1 Tl. p-nitrotoluolsulfos. Natron in 5 Tle. Natronlauge, 17° Bé. von 80° C., eingetragen, so erfolgt Braunfärbung und Erstarren zu einem Brei gelber Krystalle, welche nichts anderes sind, als das Dinatronsalz der Dinitrosostilbensulfos. Dasselbe krystallisiert aus verd. A. in rötlich schimmernden Nadeln, wl. in k. W., l. in 10 Tln. h. W. Es l. sich in konz. H_2SO_4, wie das oben beschriebene Dinitrosostilben mit rein kirschroter Farbe. Das Ba-Salz bildet einen in W. unl., orangegelben Nd., ebenso das Ca-Salz. Die Dinitrososulfos. wird nur beim Arbeiten mit starker Natronlauge (wenigstens 10° Bé.) erhalten, bei Anwendung verdünnterer Lauge oder bei höherer Temperatur werden die als Sonnengelb bezeichneten Farbstoffe erhalten. Durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ in schwefels. Lsg. erhält man aus der Dinitroso- die Dinitrostilbensulfos., deren K-Salz ein rötlich gelbes Pulver von geringem Farbevermögen bildet. Durch energische Reduktion geht dieselbe in die entsprechende Diamidos. über, durch gemäſsigte Reduktion, z. B. mit Eisenvitriol erhält man Farbstoffe von röterer Nuance, die sich in H_2SO_4 mit blauer Farbe l. Vff. vermuten in diesen Prodd. Azoxy- u. Azostilbendisulfosäuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2231 bis 2234. 25/9. [15/8.].) Muhlert.

Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Notiz über Naphtylrot und Magdalarot.* Vff. haben früher (**93**. I. 479) gefunden, daſs das Naphtylblau durch innere Kondensation des Benzolazophenyl-α-naphtylamins entsteht, und ihm daher eine symmetrische Konstitution zukommt. Durch Ausdehnung dieser Rk. auf das einfachere Benzolazo-α-naphtylamin (Erhitzen mit 3 Teilen Phenol auf 120—130°) erhielten sie einen neuen, dem Magdalarot sehr ähnlichen Farbstoff, durch Erhitzen von Amidoazonaphtalin dagegen Magdalarot selbst. In ersterer Verb. („*Naphtylrot*") erkannten



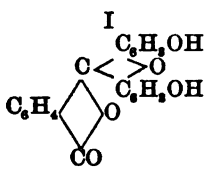
Naphtylrot

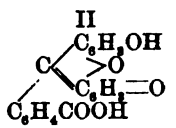


Magdalarot.

Vff. das Anfangsglied der Naphtylblau- und Naphtylviolettreihe. Es liefert nämlich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck dasselbe Amidonaphtindon und Oxynaphtindon wie jene Farbstoffe. Aus Magdalarot erhielten sie dagegen ein Amido- und Oxynaphtindon der Formel $C_{20}H_{19}N_3O$ und $C_{20}H_{18}N_2O_2$, woraus sich mit Berücksichtigung seiner Bildungsweise die Konstitution des Magdalarots ergiebt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2235—36. 25/9. [15/8.].) MUHLERT.

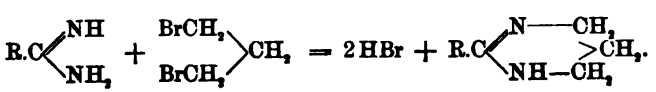
Otto Fischer und **Eduard Hepp**, *Über Fluoresceïnanilid.* Durch Kondensation von Fluoresceïn und Anilin entsteht ein schöner, farbloser Körper, wenn man 1 Teil Fluoresceïn, 4 Tle. Anilin und 2 Tle. HCl-Anilin ca. 6 Stunden am Rückfluſskühler kocht, dann das Anilin mit Wasserdampf abtreibt und den Rückstand aus verd. A. umkrystallisiert. Wasserhelle Krystalle, die sich beim Erhitzen über 200° rot färben, unl. in W., ll. in A. und Eg., Zus. $C_{26}H_{17}NO_4$. Die Lsgg. des Körpers sind farblos, in Alkalien l. er sich ebenfalls farblos, aber mit stark grüner Fluoreszenz. Das Fluoresceïnanilid wird erst durch Erhitzen mit 40%iger Schwefelsäure und etwas A. in seine Bestandteile gespalten. Der Dimethyläther krystallisiert aus A. in farblosen, spitzen Prismen, F. 207—208°, nur seine Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert. Die Farblosigkeit des Körpers und seiner Lsgg. läſst sich nach der alten Fluoresceïnformel, welche den Grund der Färbung in der xanthonartigen Bindung sieht, nicht erklären.

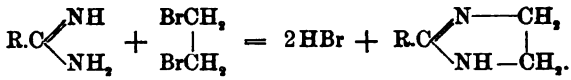




Nimmt man dagegen in dem Fluoresceïn eine chinonartige Bindung an (II), so würde man das farblose Anilid von der labilen Form (I) ableiten können, und würde sich seine gröſsere Beständigkeit dadurch erklären lassen, daſs bei dem stickstoffhaltigen Ring $\begin{matrix} C_6H_4—C: \\ CO——N—C_6H_5 \end{matrix}$ die Wanderung eines Hydroxylwasserstoffes und Übergang in die chinoïde Form nicht so leicht eintreten kann. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2236—38. 25/9. [15/8.].) MUHLERT.

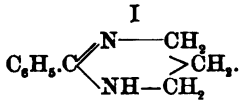
A. Pinner, *Über sauerstofffreie Pyrimidine.* Durch Einw. von Trimethylenbromid und Äthylenbromid auf Amidine sollten hydrierte Pyrimidine und fünfgliederig-ringförmige, zwei Stickstoff enthaltende Verbb. entstehen:



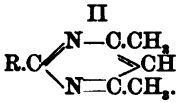


Benzamidin wurde in alkoh.-äth. Lsg. mit Trimethylenbromid bei ca. 30—40° mehrere Wochen stehen gelassen, das Reaktionsprod. von dem reichlich gebildeten Benzamid befreit und schließlich eine öldurchtränkte Masse erhalten, welche hauptsächlich aus Brompropylbenzamidin, $C_6H_5.C(NH)[NH.(CH_2)_3Br]$ (Krystalle), u. *Phenyltetrahydropyrimidin (Trimethylenbenzamidin)*, (I), $C_{10}H_{12}N_2$ (K. 290—300° unter Zers.; K. 200° bei 100 mm unter Zers., dicker, farbl. Sirup), bestand. Letzteres giebt farbl., sirupöse, einfache Salze und ein krystallisiertes *Platinsalz*, $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$ (F. 215° unter Zers., gelbe Prismen, wl. in k. W.; l. in h. W.). Ausbeute gering.

I

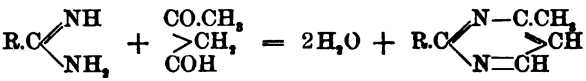


II



Die nach obiger Rk. mit Äthylenbromid gewonnenen Prodd. werden später beschrieben.

Mittels *Formylaceton* gelang es nicht, im Sinne der Gleichung:

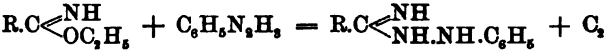


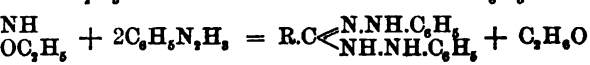
sauerstofffreie Pyrimidine zu erhalten, dagegen resultieren bei Anwendung von *Acetylaceton* Pyrimidine der Formel II. Das betr. salzsaure aromatische Amidin wird in wenig W. gelöst, mit 2 Mol. Kaliumcarbonatlsg. (30%ig) versetzt und dann die berechnete Menge Acetylaceton hinzugefügt, worauf sich das Pyrimidin ausscheidet. Diese Pyrimidine sind wl. in W.; ll. in A., Ä., Aceton, Bzl., Säuren und destillieren ohne Zers. bei hoher Temperatur.

Gewonnene Verbb.: 1. *Phenyldimethylpyrimidin*, (R = C_6H_5; S. II), $C_{12}H_{12}N_2$ (F. 83°; K. 276°; Nadeln); — 2. *p-Tolyldimethylpyrimidin*, (R = $CH_3.C_6H_4$), $C_{13}H_{14}N_2$ (F. 128°; K. 294°, seideglzd. Nadeln); — 3. *Benzyldimethylpyrimidin*, (R = $C_6H_5.CH_2$), $C_{13}H_{14}N_2$ (F. 80°; K. 274°, Nadeln); — 4. *β-Naphtyldimethylpyrimidin*, (R = $C_{10}H_7$), $C_{16}H_{14}N_2$ (F. 116—117°; K. oberhalb 360°, farbl. Nadeln); — 5. *Furyldimethylpyrimidin*, (R = C_4H_3O), $C_{10}H_{10}N_2O$ (F. 54°; K. 263°, zunächst Öl, dann zu Nadeln erstarrend). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2122—25. 25/9. Berlin.) WACHTER.

R. v. Rothenburg, *Verhalten des Hydrazinhydrates gegen die Nitro-, Nitroso- und Isonitrosogruppe.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Oxime wird die Isonitrosogruppe verdrängt und durch die Hydrazogruppe $:N.NH_2$ ersetzt. So entsteht aus Acetoxim *Dimethylmethylenhydrazon*, $(CH_3)_2C:N.NH_2$, F. 93°, aus Benzaldoxim *Benzalhydroxim*, $C_6H_5.CH:N.NH_2$. Die Nitroso- und die Nitrogruppe werden durch Phenylhydrazin reduziert. Es entsteht aus Nitrobenzol Anilin, aus p-Nitrosodimethylanilin *p-Amidodimethylanilin*, $C_6H_4.(NH_2).N(CH_3)_2$, F. 40°, aus Diphenylnitrosamin *asymmetrisches Diphenylhydrazin* neben wenig *Diphenylamin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2060—61. 25/9. Kiel. 5/8.) BODLÄNDER.

A. Pinner, *Über die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.* Wie Phenylhydrazin nach Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 182. 2002) auf Imidoäther nach folgenden Gleichungen reagiert:





so konnten bei Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther zunächst die entsprechenden Verbindungen:

$$R.C\lessdot^{NH}_{NH.NH_2} \quad \text{und} \quad R.C\lessdot^{N.NH_2}_{NH.NH_2}$$

entstehen, die dann teils durch Ammoniakabspaltung (aus ersterem Körper) zu dem *Iminonitril* (I), teils durch Einwirkung auf ein zweites Molekül Imidoäther zu dem *Hydrazidin* (II, resp. III) und dem *Dihydrotetrazin* (IV) führen mufsten:

$$R.C\lessdot^{NH}_{NH.NH_2} = \underset{\text{I}}{R.C\lessdot^{N}_{NH}};$$

$$R.C\lessdot^{NH}_{NH.NH_2} + R.C\lessdot^{NH}_{OC_2H_5} = \underset{\text{II}}{R.C\lessdot^{NH\ \ HN}_{NH-NH}>CR}, \text{ resp. } \underset{\text{III}}{R.C\lessdot^{NH_2H_2N}_{N\quad\quad N}>C.R} + C_2H_6O;$$

$$R.C\lessdot^{N.NH_2}_{NH.NH_2} + R.C\lessdot^{NH}_{OC_2H_5} = \underset{\text{IV}}{R.C\lessdot^{N\quad\quad N}_{NH-NH}>C.R} + C_2H_6O + NH_3.$$

Ferner war wahrscheinlich, dafs die Hydrazoverbb. oxydiert werden, wie auch die Hydrazidine aus Phenylhydrazin und Imidoäthern durch den Luftsauerstoff sich färben und in Azidine übergehen. Hydrazin scheint nun auf alle Imidoäther gleich leicht einzuwirken, und entstehen nach Vf. bei dem bis jetzt genauer untersuchten Benzimidoäther noch mehr Prodd., als vermutet wurde.

Die bei gewöhnlicher Temperatur verlaufende Rk. (6—8 Tage) lieferte als Prodd.: 1. *Dibenzenylhydrazin*, (R = C_6H_5) (wahrscheinlich III, nicht II), $C_{14}H_{14}N_4$ (F. 202°, stark glzd., gelbliche Blättchen; fast unl. in W.; wl. in k. A.; sll. in verd. Säuren), direkt aus der Reaktionsmasse ausgeschieden, stark basisch, gab als Derivate: a. *HCl-Salz*, glzd. Nadeln, ll. in W. — b. *Pt-Doppelsalz*, gelbe Prismen. — c. *Isodibenzoylhydrazin*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$ (F. 70°, weifse Prismen aus verd. A.), mittels $NaNO_2$. — 2. *Diphenyldihydrotetrazin* (R = C_6H_5) (IV), $C_{14}H_{12}N_4$ (Rotfärbung bei 160°, gelbe Nadeln mit einem Stich ins Rötliche, wl. in A. etc., swl. in verd. Salzsäure; l. in konz. Salzsäure), Hauptprod., schwach basisch, geht beim Erhitzen oder augenblicklich durch Oxydationsmittel (Fe_2Cl_6 etc.) in Tetrazin (F. 192°) über, giebt das *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$ (F. 228—229°, farbl. Schüppchen, ll. in Eg.). — 3. *Diphenyltetrazin*, $C_6H_5.C\lessdot^{N-N}_{N=N}>C.C_6H_5$ (F. 192°, blaustichig, rote Prismen, stark glzd.; wl. in A.; ll. in Aceton, Bzl.), nicht basisch, Oxydationsprod. der Hydrazoverb. — 4. *Benzenyliminonitril* (R = C_6H_5) (I), $C_7H_6N_2$ (F. 258°; erweicht bei ca. 240°, weifse Blättchen, ll. in A.; etwas wl. in Aceton), etwas basischer, als das Dihydrotetrazin (2). — 5. Die Verb. $C_{21}H_{21}N_5O$ (F. 170°, seidenglzd. Nadeln, ll. in Bzl.), von noch unbekannter Konstitution. — 6. *Dibenzimidin*, $C_6H_5.C(NH)—NH—(HN)C.C_6H_5 + 2H_2O$ (F. 131°, wasserfrei; farbl., glzd. Prismen aus Essigäther; sll. in A.; wl. in Aceton).

Die übrigen bei der Rk. zwischen Benzimidoäther und Hydrazin entstandenen Prodd. konnten wegen ihrer geringen Menge bis jetzt noch nicht untersucht werden. Die Trennung obiger Körper von einander geschah teils auf Grund ihrer verschieden basischen Eigenschaften mittels 5%ig. HCl, teils durch verschiedene Lösungsmittel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2126—35. 25/9. Berlin.) WACHTER.

A. Michaelis und **G. Schröter**, *Thionylbenzylhydroxylamin und Dibenzyloxyharnstoff*. Nach der Darstellung der Thionylamine (**93**. I. 977) war zu erwarten, dafs sich auch in dem Hydroxylamin und dessen Derivaten das Thionyl einführen lassen

würde, und Vff. haben daher Verss. mit dem α-Benzylhydroxylamin $C_7H_7.O.NH_2$ angestellt. Bei Einw. von Thionylchlorid auf diese Base erhält man *Thionylbenzylhydroxylamin*, $C_7H_7ON:SO$, als schwach gelb gefärbte Fl., die sich bei längerem Stehen an feuchter Luft in $2(C_7H_7ONH_2)SO_2$ verwandelt. Dieselbe Verb. entsteht leicht, wenn man trockene SO_2 in mit wenig Ä. verdünntes α-Benzylhydroxylamin einleitet. Mit Phenylhydrazin erhält man aus Thionylbenzylhydroxylamin das *Thionylphenylhydrazon:*

$$C_7H_7ON:SO + C_6H_5NH.NH_2 = C_7H_7ONH_2 + C_6H_5NHN:SO.$$

Durch Einw. von Carbonylchlorid $COCl_2$ auf α-Benzylhydroxylamin erhält man *Dibenzyloxyharnstoff*, $CO[NH(OC_7H_7)]_2$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2155—57. 25/9. [12/8.] Rostock.) SACHSSE.

A. Michaelis und **W. Jacobi**, *Die Thionylamine ungesättigter Basen und Thionylphenylpropylamin* (vgl. **93**. I. 977). Vff. haben das Verhalten der Amine mit ungesättigten Radikalen gegen Thionylchlorid untersucht. Mit Allylamin konnte kein Resultat erhalten werden. Mit Butallylmethylcarbinamin entstand das *Butallylmethylcarbinthionylamin* $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)N:SO$, eine farblose, schwach rauchende Fl., K. 156—158°. Phenylpropylamin. Vff. beschreiben zunächst dessen Darstellung, weil sie dabei in verschiedenen Einzelheiten anders als TAFEL verfuhren, sowie den *Phenylpropylphenylsulfoharnstoff*, der zur näheren Charakterisierung der Base dargestellt wurde. Durch Einw. von Thionylchlorid auf Phenylpropylamin erhält man das *Phenylpropylthionylamin*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N:SO$, eine angenehm aromatisch riechende Fl.

Durch Einw. von trockenem Schwefeldioxyd auf Phenylpropylamin erhält man *Phenylpropylthionaminsäure*, $NH.SO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$, aus dem durch Phenylpropylamin dann weiter das *phenylpropylthionaminsaure Phenylpropylamin*, $NH<\begin{matrix}SO_2NH_2C_3H_6.C_6H_5\\C_3H_6C_6H_5\end{matrix}$ hervorgeht. Fügt man zu der wss. Lsg. der Phenylpropylthionaminsäure die berechnete Menge Benzaldehyd, so erhält man *Benzaldehydphenylpropylthionaminsäure*, $SO_2HN<\begin{matrix}C_3H_6C_6H_5\\CH.C_6H_5.OH\end{matrix}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2158 bis 2162. 25/9. [12/8.] Rostock.) SACHSSE.

A. Michaelis, *Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin und dessen Homologen*. MICHAELIS und STORBECK haben (**93**. I. 979) gezeigt, dafs durch Einw. von Thionylchlorid auf Benzylamin nicht nur Thionylbenzylamin, sondern Benzaldehyd entsteht, u. dafs dementsprechend durch Einw. von Thionylanilin auf Benzylamin Benzylidenanilin entsteht. Vf. hat diese Verss. gemeinsam mit G. SCHRÖTER fortgesetzt, wobei festgestellt wurde, dafs neben dem Benzylidenanilin noch die Ammoniumsalze der Amidosäuren der Thioschwefelsäure und der Trithionsäure, freier Schwefel und wahrscheinlich Ammoniak entstehen.

Nach Verss. von E. LINOW bildet Thionylchlorid mit den Tolubenzylaminen zunächst *Thionyltolubenzylamine*, die erst beim Erhitzen Aldehyde liefern. Man kann diese Umsetzung durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CH_2N:SO\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} + NHS,$$

wobei die nicht isolierbaren Verb. NHS mit W. thioschwefelsaures oder trithionsaures Ammonium giebt. — *β-Phenyläthylamin* giebt mit Thionylchlorid das *Thionyl-β-phenyläthylamin*, $C_6H_5.CH_2.CH_2.N:SO$, eine gelbe, bei 170—173° unter 55 mm Druck sd. Fl., die beim Erhitzen für sich keinen Aldehyd liefert. Beim Einleiten von SO_2 in die äther. Lsg. entsteht *Phenyläthylthionaminsäure*, $C_6H_5.CH_2.CH_2N<\begin{matrix}SO_2H\\H\end{matrix}$,

die mit der äquimolekularen Menge Phenyläthylamin das *phenyläthylthionaminsaure Phenyläthylamin* giebt. Vf. hat ferner das *Acetylphenyläthylamin* und den *Sulfoharnstoff des Phenyläthylamins* erhalten. *Thionyl-α-phenyläthylamin*, $C_6H_5.CH(CH_3).N:SO_2$, wurde wie bei dem β-Phenyläthylamin angegeben erhalten, bei 200° liefert es Acetophenon:

$$C_6H_5CH(CH_3).N:SO = C_6H_5.CO.CH_3 + NHS.$$

Die *α-Phenyläthylthionaminsäure* wird ganz wie die oben erwähnte β-Säure erhalten. Der *α-Phenyläthylthioharnstoff* entsteht in bekannter Weise aus der Base u. Phenylsenföl, u. den *Di-α-phenyläthylthioharnstoff*, $CS:\left[NHCH<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right]_2$, erhält man bei dem Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff.

Thionylbenzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CH.N:SO$, wird durch Einw. von Thionylchlorid auf Benzhydrylamin erhalten u. giebt beim Erhitzen auf 150—200° Benzophenon.

Benzhydrylamin kondensiert sich sehr leicht mit Aldehyden zu schön krystallisierten Verbb. Auf diese Weise erhielt Vf. mit Benzaldehyd das *Benzylidenbenzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH.N:CHC_6H_5$, mit Salicylaldehyd das *o-Oxybenzylidenbenzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH.N:CH.C_6H_4.OH$, mit Anisaldehyd das *Methoxybenzylidenhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH.N:CHC_6H_4.(OCH_3)$, mit Zimmtaldehyd das *Cinnamylidenbenzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH.N:CH:CH.C_6H_5$. Aus der letzten Verb. entsteht durch Brom das *Dibromcinnamylidenbenzhydrylamin*, $(C_6H_5)_2CH.N:CH.CHBr.C_6H_5$. — *Phenylbenzhydrylaminthiohamstoff*, $CS<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH.CH(C_6H_5)_2\end{matrix}$, entsteht leicht durch Erhitzen des Benzhydrylamins mit Phenylsenföl.

Vf. schliefst mit folgenden Sätzen: Thionylchlorid bildet mit den Tolubenzylaminen zunächst Thionyltolubenzylamine, die erst beim Erhitzen Aldehyde liefern. Mit denjenigen Homologen des Benzylamins, bei welchen das Phenyl durch mehr als ein C-Atom mit der Amidogruppe verbunden ist, bildet das Thionylchlorid glatt Thionylamine, die keine Aldehyde liefern. Mit den substituierten Benzylaminen, bei denen in der CH_2-Gruppe 1 Atom H durch CH_3 oder C_6H_5 ersetzt ist, bildet Thionylchlorid Thionylamine, aus denen erst bei relativ hoher Temperatur Ketone entstehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2162—71. 25/9. [12/8.] Rostock.) SACHSSE.

Julius Ephraim, *Zur Kenntnis der Kyanidine.* Bis jetzt zeigte es sich, dafs ein Halogenatom, welches sich in stickstoffhaltigen Ringen mit 1 und 2 Stickstoffatomen an einem Kohlenstoffatom befindet, das dem Stickstoffatom benachbart ist, bei der Einw. von Natriumalkoholat oder primären und sekundären Basen gegen andere Reste ausgetauscht werden kann.

Diese Austauschbarkeit zeigt sich nach Vf. auch bei dem drei Stickstoffatome enthaltenden Kyanidinring (A. PINNER) $H.C<\begin{matrix}N=CH\\ \\N-CH\end{matrix}>N$. Das Diphenoxykyanidin wird durch Kochen (1 Stunde) mit $POCl_3$ in Diphenylchlorkyanidin, $(C_6H_5)_2.C_3N_3.Cl$ (F. 138—139°, weifse Nadeln aus absol. A.), übergeführt, in welchem das Halogen bei Einw. von Basen leicht ersetzbar ist.

Diphenylchlorkyanidin giebt: 1. mit Phenylhydrazin bei 110° *Diphenylphenylhydrazokyanidin*, $(C_6H_5)_2.C_3N_3.NH.NH.C_6H_5$ (F. 140°, rötlich weifse Nadeln aus A.). — 2. Mit Anilin zusammengeschmolzen *Diphenylanilidokyanidin* (Diphenylphenylamidokyanidin), $(C_6H_5)_2C_3N_3.NH.C_6H_5$ (F. 155°, glzd., weifse Blättchen aus A.). — 3. Mit alkoh. Ammoniak bei 170—180° (Rohr; 6 Stunden) glatt *Diphenylamidokyanidin*, $(C_6H_5)_2C_3N_3.NH_2$ (F. 172°, glzd. Nadeln aus A.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2226 bis 2227. 25/9. [15/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WACHTER.

S. Gabriel und **Georg Pincus**, *Über das Phtalazin.* Durch Reduktion des

Chlorphtalazins (vergl. **93**. I. 832) wird das Phtalazin $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}>N_2$, nicht erhalten, wohl aber durch Umsetzung von ω_2-Tetrachlor-o-xylol mit Hydrazin unter Druck oder durch Zusammenbringen wss. Lsgg. von o-Phtalaldehyd und Hydrazin. Das *Phtalazin*, F. 90—91°, K. 315—317°, bildet flache, gelbliche Nadeln aus Ä., ist sll. in W., ll. in A., Bzl., Holzgeist und Essigester, l. in Ä., unl. in Lg., sein Chlorhydrat schm. bei 231°, sein Chloroplatinat, wl. in W., schm. bei 260° noch nicht, sein Pikrat schm. bei 208—210°. Durch Reduktion mit Zn und HCl geht das Phtalazin in *o-Xylylendiamin* über, dessen Chlorhydrat mit $^1/_2H_2O$ krystallisiert; dessen Dibenzoylderivat bei 184°, dessen Phtalylderivat bei 265—266°, und dessen Diphenylsulfoderivat bei 127° schm. Schnell auf freiem Feuer erhitzt, geht das o-Xylylendiaminchlorhydrat in Dihydroisoindol über. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhält man *Tetrahydrophtalazin*, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\CH_2.NH\end{matrix}$, dessen Hydrochlorat bei 231°, dessen Pikrat bei 159—160°, und dessen Dibenzoylderivat bei 207—208° schm. Mit salpetriger Säure entstehen sehr zersetzliche Substanzen, vielleicht Dinitrosotetrahydrophtalazin, welches leicht unter Stickstoffabspaltung in einen Körper $C_8H_8N_2O_2$ übergeht. Letzterer ist vielleicht das Dioxim des Phalaldehyds. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2210—16. 25/9. [24/7.*] Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

Walter Dollfus, *Berichtigung über Hydrozimmtaldoxim*. Die vom Vf. in seiner früheren Mitteilung als Hydrozimmtaldoxim angeführte Verb. (vgl. **92**. II. 324) verdient diesen Namen nicht, wie sich Vf. jetzt durch eine Zuschrift W. v. MILLER's überzeugt hat, sondern muſs als das isomere Benzylmethylketoxim angesehen werden. Das vom Vf. in seiner jetzigen Mitteilung beschriebene wahre *Hydrozimmtaldoxim* und *Hydrozimmtsäurenitril* wurde aus dem echten Hydrozimmtaldehyd dargestellt, das v. MILLER zur Verfügung gestellt hatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1970—72. 25/9. [28/7.].) SACHSE.

P. Friedländer und **A. Stange**, *Über Phtaleïnoxime II.* (Vgl. **93**. I. 521.) Vf. nimmt bekanntlich wie BERNTHSEN (Chem.-Ztg. **16**. 1957) in den gefärbten Salzen des Phenolphtaleïns und Fluoresceïns eine chinoïde Bindung an, gestützt besonders auf die ihm gelungene Darst. eines Phenolphtaleïnoxims. Er hat nun im weiteren Verlauf seiner Unterss. gefunden, daſs alle Phtaleïne, welche selbst farblos, deren Salze aber gefärbt sind, in alkal. Lsgg. leicht mit Hydroxylamin reagieren. Sehr leicht wirkt z. B. Hydroxylamin auf die stark gefärbten alkal. Lsgg. des Tetrabromphenol-, o-Kresol-, Hydrochinon-, Brenzkatechin-, Orcinphtaleïns, dagegen nicht auf die hellgelben Lsgg. des Di- und Tetranitrophenolphtaleïns und auch nicht auf die rotgelbe alkal. Lsgg. des Fluoresceïns, welches selbst schon gefärbt ist. — Phenolphtaleïnoxim zerfällt, wie Vf. zeigte (l. c.), beim Kochen mit verd. Schwefels. quantitativ in p-Oxybenzoylbenzoësäure und p-Amidophenol. Letzteres verdankt seine Entstehung wahrscheinlich intermediär gebildetem Phenylhydroxylamin, indem unter Umlagerung die NH_2-Gruppe in die Parastellung wandert. Es scheint dies wenigstens daraus hervorzugehen, daſs Tetrabromphenolphtaleïnoxim (30 g Phtaleïn in verd. Natronlauge h. gelöst und 5 g HCl-Hydroxylamin $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade gekocht), in welchem je zwei Bromatome wahrscheinlich in Orthostellung zum Hydroxyl, resp. Isonitroso stehen, ein o-Dibrom-p-amidophenol liefert. Umgekehrt behält, wie Vff. an verschiedenen Beispielen untersuchten, bei dem analogen Übergange der Diazobenzolimide in p-Amidophenol die Amidogruppe ihren Platz bei. Ferner stellten Vff. nach FRAUDE (LIEBIG's Ann. **202**. 138) o-Kresolphtaleïn u. daraus das Oxim dar. Durch Zers. desselben mit Schwefels. erhielten sie Methyl-p-oxybenzoylbenzoës. (F. 230° unter Zers.) u. ein Amidokresol, dessen Di-Benzoylverb. bei 194° schm. und identisch mit dem Derivat des p-Amido-p-kresols ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2258—64. 25/9. [12/8.*] Karlsruhe. Lab. Techn. Hochsch.) MUHLERT.

Ernst Beckmann, *Zur Umlagerung des Stickstoffbenzylbenzaldoxims.* Verfasser versucht, festzustellen, ob bei der Umlagerung des Stickstoffbenzylaldoxims, $C_6H_5.CH(O).N.C_7H_7$, in Benzylbenzamid, $C_6H_5.C(OH):N.C_7H_7$ oder $C_6H_5C(\ddot{O})NH.C_7H_7$, nicht primäre Derivate des Stickstoffäthers entstehen, in welchen Säureradikale — herstammend aus den umlagernden Agenzien — vorhanden sind. Freie Säuren lassen den Benzylstickstoffäther unverändert. Relativ geringe Mengen Säurechloride genügen, um den Stickstoffäther in seiner ganzen Masse umzuwandeln. Zwischenprodd. wurden hierbei nicht isoliert. Benzoësäureanhydrid bildet bei mäfsiger Temperatur ein benzoyliertes Produkt, das *Benzoylbenzylbenzamid*, F. 107—108°. Essigsäureanhydrid bildet Benzylbenzamid neben dessen Acetverb. Durch diese Verss. ist nicht erwiesen, ob die anfängliche Einw. eine substituierende ist, oder in einer Anlagerung besteht, oder ob die bloſse Ggw. eines geeigneten Agens sofort zu Umlagerungsprodd. führt. Daſs es dagegen unter Umständen zu einer Addition von Säurechloriden oder zu einer Substitution kommt, scheinen die folgenden Verss. zu beweisen, bei welchen Säurechloride in äther. Lsg. bei Ggw. von W. einwirken. Mit Benzoylchlorid entsteht in diesem Falle *α-Benzoyl-β-benzylhydroxylamin*, I, ein Öl, dessen Benzoylderivat das *Dibenzoyl-β-benzylhydroxylamin*, II, F. 96—97°, sich in Benzoësäure u. *β-Benzoyl-β-benzylhydroxylamin*, III, F. 106°, spalten läſst.

I	II	III
$HN.C_7H_7$	$C_6H_5CO.N.C_7H_7$	$C_6H_5CO.N.C_7H_7$
$\dot{O}.CO.C_6H_5$	$\dot{O}.CO.C_6H_5$	$\dot{O}H$.

Analog entsteht mit Acetylchlorid *α-Acetyl-β-benzylhydroxylamin*, dessen Chlorhydrat bei 105—110° schm.; aus diesem wird mit Hilfe von Acetylchlorid *Diacetyl-β-benzylhydroxylamin*, ein Öl, erhalten, welches zu *β-Acetyl-β-benzylhydroxylamin*, F. 124°, verseift wird. Vf. formuliert diese Rkk. in folgende Gleichungen:

Ia. $C_6H_5.C(\dot{O}H).N.C_7H_7 + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CHCl.N(\dot{O}.CO.C_6H_5).C_7H_7$ oder

Ib. $C_6H_5.CH(\ddot{O}).N.C_7H_7 + C_6H_5COCl = C_6H_5.CHCl.N(\dot{O}.CO.C_6H_5).C_7H_7$.

II. $C_6H_5.CHCl.N(\dot{O}.CO.C_6H_5).C_7H_7 + H_2O = C_6H_5CH(\ddot{O}) + HN(\dot{O}.CO.C_6H_5).C_7H_7 + HCl$.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2272—85. 25/9. [12/8.] Erlangen.) FROMM.

A. Magnus-Levy, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Benzolsulfonamid.* Benzolsulfonamid, Formaldehyd u. HCl werden in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Hierbei entstehen zwei Körper. a. *Tribenzolsulfontrimethylentriimid*, F. 217°, unl. in W. u. Alkalien, wl. in w. A., l. in Eg. Nach der Molekulargewichtsbest. ist der Körper trimolekular u. entsteht daher nach der Gleichung:

$$3CH_2O + 3H_2N.SO_2.C_6H_5 = H_2C<\begin{matrix}N(SO_2C_6H_5).CH_2\\ N(SO_2C_6H_5).CH_2\end{matrix}>N.SO_2C_6H_5 + 3H_2O.$$

b. Ein Körper von gleicher empyrischer Zus. vom F. 132°, ll. in A., welcher dimolekular ist. Beim Verseifen des trimolekularen Körpers wurde derselbe vollständig ge-

spalten. Eine organische Base war in dem Spaltungsprod. nicht aufzufinden. Andere Körper entstehen bei obiger Rk. nicht. Auf Hipparaffin (vergl. PULVERMACHER **92**. I. 431) wirkte Formaldehyd nicht mehr ein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2148—50. 25/9. [10/8.] Freiburg i. B. Lab. Prof. BAUMANN.) FROMM.

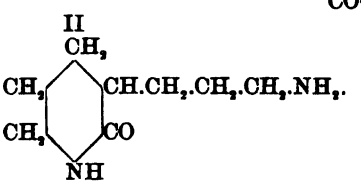
C. U. Zanetti, *Die Verwandlung des Carbazols in Indol.* Vf. verwandelte Carbazol in Tetrahydrocarbazol u. schmolz dieses mit Kali. Dabei entsteht α-Indolcarbonsäure. Die β-Indolcarbonsäure konnte unter den Produkten der Kalischmelze nicht aufgefunden werden. Da bekanntlich die α-Indolcarbonsäure sich fast vollständig in Indol überführen läßt, so ist mit der Darstellung dieser Säure aus Carbazol die Verwandlung dieser Verb. in Indol zum ersten Male durchgeführt, u. die innige Verwandtschaft von Carbazol und Indol, wie sie aus ihren Konstitutionsformeln hervorgeht, nochmals experimentell bestätigt worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2006—8. 25/9. [9/8.] Bologna.) SACHSSE.

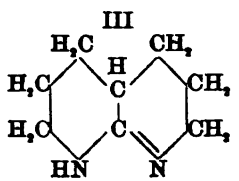
Arnold Reissert, *Über Di-(γ-amidopropyl-)essigsäure (Diamino-1,7-heptanmethylsäure 4) und ihr inneres Kondensationsprodukt, das Oktohydro-1,8-naphtyridin.* Aus γ-Phtalimidopropylmalonsäureester und γ-Brompropylphtalimid entsteht mit Hilfe von Na der *Di-(γ-phtalimidopropyl-)malonsäureäthylester*, F. 155,5°, weiße Nadeln aus Alkohol:

$$C_6H_4.C_2O_2 : N.CH_2.CH_2.CH_2.C.CH_2.CH_2.CH_2.N : C_2O_2.C_6H_4$$
$$H_5C_2OOC \quad COOC_2H_5.$$

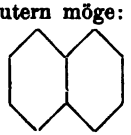
Beim Kochen mit Alkali geht dieser Ester in die freie Säure über, welche in Gestalt ihres Dibenzoylderivates, der *Di-(γ-benzamidopropyl-)malonsäure*, F. 188 bis 189°, gewonnen wurde. Bei der Verseifung mit HCl geht der Ester in das Hydrochlorat der *Di-γ-amidopropylessigsäure*, unter Abspaltung von CO_2 und Chloräthyl, über; die freie Säure aus ihrem Hydrochlorat mit Silberoxyd gewonnen, ist ein gelber Sirup, sll. in W., ihr Dibenzoylderivat, weiße Krystalle aus W., schm. bei 149,5°, ist ll. in A. und Eg., wl. in Bzl., Chlf., Ä., Lg. u. W. Unter Atmosphärendruck erhitzt, spaltet die Di-γ-amidopropylessigsäure, I, Wasser ab und geht in das *Oktohydronaphtyridin*, über, das in Gestalt eines Platindoppelsalzes, breite Nadeln aus verd. HCl $(C_8H_{14}N_2)_2H_2.PtCl_6$, F. 227°, gewonnen wurde. Bei dieser Abspaltung von W. geht die Säure I wohl zunächst in das β-(γ-Amidopropyl-)piperidon, II, und dieses in das Oktohydronaphtyridin, III, über:

I
$$H_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$$
$$COOH$$

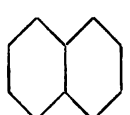
II


III


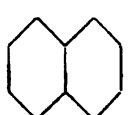
Das Oktohydronaphtyridin ist ein Hydroderivat des hypothet. *Naphtyridins*, dessen Beziehungen zum Naphtalin und Chinolin die folgende Formelzusammenstellung erläutern möge:



Naphtalin.



Chinolin.



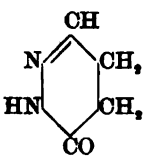
Naphtyridin.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2137—44. 25/9. [10/7.*] Berlin. I. Univ.-Lab.) FROMM.

Amé Pictet und **E. Patry**, *Über Phenanthridon.* Die Oxydation des Phenanthridins, welche bisher auf anderen Wegen nicht gelingen wollte, wurde von Vff. durch Anwendung von Chlorkalklsg. bei Ggw. eines Kobaltsalzes erreicht. Hierbei entsteht Phenanthridon, F. 293°, welches in langen Nadeln sublimiert, unl. ist in W., Alkalien und verd. Säuren, und ll. in w. A. Seine Lsgg. fluoreszieren nicht. Dieser durch Oxydation gewonnene Körper ist identisch mit dem Phenanthridon von GRÄBE und WANDER, welchem, wie demnächst gezeigt werden soll, die Formel $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_6H_4.NH \end{matrix}$ zukommt. Von dem Phenanthridon unterscheidet sich das Oxyphenanthridin von PICTET u. ANKERSMIT (LIEBIG's Ann. **266**. 138), welches durch Reduktion u. Wasserabspaltung aus der o-Nitrophenyl-o-carbonsäure, $NO_2.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$, entstanden ist und bei 340° noch fest bleibt. Die Ammoniumalkylhydroxyde des Phenanthridins werden durch Ferricyankalium in n-Alkylphenanthridone übergeführt. So entstehen aus dem Methylhydroxyd des Phenanthridins, F. 109°, das *n-Methylphenanthridon*, F. 108°, weiſse Nadeln aus A., unl. in W., ll. in A. und Ä., aus dem Äthylhydroxyd das *n-Äthylphenanthridon*, F. 88°, Nadeln aus A., unl. in W., Säuren und Alkalien, ll. in Ä. und A., aus dem Benzylhydroxyd das *Benzylphenanthridon*, F. 115°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1962—68. 25/9. [20/7.] Genf. Univ.-Lab.) FROMM.

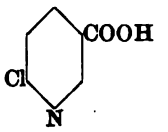
Ludwig Wolff, *Bemerkungen zu den Abhandlungen von C. Stöhr über „Pyrazine und Piperazine".* (vergl. S. 76 und 452.) Vf. weist die Angriffe STÖHR's auf seine Arbeiten zurück. Das Platindoppelsalz des Tetramethylpyrazins, $(C_8H_{12}N_2.HCl)_2PtCl_4$, dissociiere in der That in freier Base und Platinchlorid und nicht in ein Platinosalz, wie STÖHR vermutet. Der K. des Pyrazins liege um 23—25° niedriger, als STÖHR ihn angiebt, nämlich bei 115°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1923—25. 25/9. [13/7.] Jena.) FROMM.

R. v. Rothenburg, *Über das Pyridazolon.* In analoger Weise wie das Pyrazolon wurde das *Pyridazolon* (nebenstehende Formel) dargestellt, indem als Ausgangsprodukt statt des Oxalessigesters der Succinyloameisensäureester, $C_2H_5O_2C.CO.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, angewandt wurde. Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf den letzteren entsteht Pyridazolon-(3)-carbonsäureäthylester, F. 171,5—172°, welcher in allen Lösungsmitteln sll. ist und deshalb nur schwer krystallisiert erhalten werden kann. Der Ester giebt bei längerem Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade *Pyridazolon-(3)-carbonylhydrazon*, F. über 250°, welches mit Benzaldehyd sich zu dem über 250° schm. *Pyridazolon-(3)-carbonylbenzalhydrazin* kondensiert. Bei der Verseifung des Esters durch verd. Natronlauge auf dem Wasserbade wird ein groſser Teil unter Hydrazinabspaltung zerstört, es bildet sich aber auch eine geringe Menge der in W. wl., über 250° unter Zers. schm. *Pyridazolon-(3)-carbonsäure.* Bei Dest. des Kalksalzes der Säure mit überschüssigem Natronkalk geht ein braunes Öl über, das leichter ist als W.; dasselbe besteht hauptsächlich aus *Pyridazolon* und sd. zwischen 165 und 172°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2061—64. 25/9. Kiel. 5/8.) BODLÄNDER.



W. Marckwald, *Über Amido- und Nitroderivate des Pyridins.* Einfache Nitro- und Amidoderivate des Pyridins sind bisher nicht erhalten worden. Dasselbe verhält sich wie ein mit einem stark negativen Radikal verbundenes Benzol und setzt ebenfalls dem Eintritt weiterer negativer Gruppen einen starken Widerstand entgegen. Der Einfluſs des Stickstoffatoms zeigt sich auch darin, daſs in den α- und γ-Halogensubstitutionsprodukten das Halogen wie im o- und p-Chlornitrobenzol äuſserst leicht beweglich ist. Vf. hat nun die Einw. von Ammoniak auf derartige Sub-

stitutionsprodukte studiert und gefunden, daſs sich z. B. in der α'-Chlornikotinsäure



durch Erhitzen mit konz. wss. Ammoniak auf 170° glatt das Cl durch NH_2 ersetzen läſst. Die Amidonikotins. wird am besten aus verd. Essigs. umkrystallisiert und bildet feine Nadeln, F. über 300°, wl. in allen neutralen Lösungsmitteln. Sie bildet mit Basen und SS. schön krystallisierende Salze. Beim Erhitzen verliert sie CO_2, und α-Amidopyridin destilliert über, welches rektifiziert eine bei 56° schm., bei 204° sd. Krystallmasse bildet, sll. in allen Lösungsmitteln auſser Lgr. Der Eintritt der Amidogruppe erleichtert jetzt die Nitrierung. Man braucht das Amidopyridin nur in konz. H_2SO_4 zu lösen und Salpeters. hinzuzufügen. Es wird dann in Eiswasser gegossen und durch Abstumpfen der freien S. völlige Ausfällung des Nitrokörpers bewirkt. Aus verd. SS. umkrystallisiert, bildet es gelbe Kryställchen, F. ca. 280°, ll. in konz. SS.; wl. in neutralen Lösungsmitteln. Bildet mit Basen wl., zum Teil gut krystallisierende Salze. Die Nitrogruppe dürfte wohl in Orthostellung zum NH_2 stehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2187—89. 25/9. [Juli] Berlin. II. Univ.-Lab.) MUHLERT.

Julius Ephraim, *Über Amidoderivate des Chinolins III.* Wie durch Einw. von Phenylhydrazin auf α-Chlorchinoline Phenylhydrazochinoline entstehen, welche zu α-Amidochinolinen (**91**. II. 813; **92**. II. 746) reduziert werden, so giebt Phenylhydrazin bei 115° mit γ-Chlorchinaldin das *Phenylhydrazo-γ-chinaldin*, $C_9H_5(CH_3)N.NH.NH.C_6H_5$ (F. 134—135°, gelblich weiſse Krystalle aus Bzl., an der Luft allmählich braunrot; stark basisch), welches bei der Reduktion mit konz. Salzsäure u. Zinkstaub quantitativ in Anilin u. *γ-Amidochinaldin*, $C_9H_5(CH_3)N.NH_2$ (F. 168°, weiſse Nadeln aus wss. A., Bzl.; wl. in Lg.), gespalten wird. Derivate: 1. *HCl-Salz* der Phenylhydrazoverb. (F. 272° unter Zers.), gelbbraune Nadeln. — 2. *γ-Amidochinaldinchlorhydrat* (gelblich-weiſse Nadeln) und *Platindoppelsalz* (F. 228°).

Hinsichtlich der Austauschbarkeit des Halogenatoms gegen basische Reste zeigte es sich, daſs α- und γ-Halogenderivate des Chinolins mit primären Basen reagieren, während das β-Halogenatom nicht ausgetauscht werden kann — ein Verhalten, welches zur Konstitutionsbestimmung der Halogenderivate des Chinolins dienen kann. Das γ-Chloratom läſst sich hierbei ebenso leicht wie das α-Chloratom ersetzen.

Das von CLAUS und COLLISCHON durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Chinolindibromid erhaltene Monobromchinolin (F. 12°) giebt mit Anilin (Erhitzen) das Bromatom nicht ab, was für β-Bromchinolin spricht.

Das von Kynurin, C_9H_6NOH, sich ableitende Chlorchinolin reagiert bei 120° mit Anilin unter Bildung von *Phenylamidochinolinchlorhydrat*, $C_9H_6N.NH.C_6H_5.HCl$ (F. 244°, gelbe Säulen aus absol. A.). Das freie *Phenylamidochinolin*, $C_{15}H_{12}N_2$ (F. 198°) bildet weiſse Nadeln. Da dieses Chlorchinolin von α-Chinolin sicher verschieden ist, so liegt hier γ-Chlorchinolin vor.

Die Anwesenheit der Hydroxylgruppe im γ-Chlorcarbostyril bedingt eine festere Bindung des Chlors, so daſs dieses nicht ausgetauscht werden kann; dagegen reagieren sowohl das aus dem γ-Chlorcarbostyril mittels PCl_5 dargestellte $\alpha\gamma$-Dichlorchinolin, als auch das α-Äthoxy-γ-chlorchinolin mit Anilin, und zwar ersteres unter Bildung von *$\alpha\gamma$-Dianilidochinolin*, $C_9H_5N(NH.C_6H_5)_2$ (F. 149°, weiſs, aus verd. A.), letzteres unter Bildung von *α-Äthoxy-γ-phenylamidochinolin* (F. 270°, weiſse Nadeln aus A.). So kann auch nach E. FISCHER in dem die Hydroxylgruppe enthaltenden Bromtheobromin das Brom nicht ausgetauscht werden, wohl aber im Bromcaffeïn, das die Methoxylgruppe enthält. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2227—30. 25/9. [15/8.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Witold von Schulz, *Über ein Glykosid aus Chionanthus virginica.* Die Pflanze,

virginischer Schneeflockenbaum, Giftesche (Oleaceae), auch Fringe Tree u. Eransenbaum genannt, ist ein Strauch oder ein kleiner Baum, der in Bächen und Flüssen Südamerikas wächst. In Amerika benutzt man Stamm- und Wurzelrinde gegen Wunden u. Geschwüre; neuere Autoren empfehlen die Wurzelrinde gegen chronische Leberhypertrophie und Gelbsucht. JUSTICE wies Saponin darin nach, und BAUMERT isolierte aus Cortex Chionanthi virginici von GEHE & Comp. ein Glykosid auf folgende Weise: Chionanthuswurzelextrakt wurde mit Na_2CO_3 schwach alk. gemacht und im Dampfstrome destilliert. Eine flüchtige Base wurde nicht erhalten. Im destillierten Rückstande schied sich ein Bodensatz ab, der sich in h. W. partiell l. und beim Erkalten in Flittern auskrystallisierte. Der N-freie Körper war l. in A. Derselbe Körper wurde auch wie folgt gewonnen: Chionanthusrinde wurde mit PAe. wiederholt ausgekocht u. die vereinigten Auszüge abdestilliert. Der erkaltete Rückstand schied teils amorphe, teils kryst. Krusten ab. Die davon abdestillierte Fl. gab beim Verdunsten eine blätterige, mit Fett gemischte Krystallmasse, die sich in Bzl. löste, bei Behandlung mit A. aber eine teils flockige, teils pulverige Substanz ungel. liefs, aus welcher mit h. absol. A. feine Nadeln erhalten wurden. Aus h. W. kryst., bildet das *Chionanthin* voluminöse, atlasglänzende, weifse Flitter, swl. in kaltem W. (1 : 1124), swl. in k. A., ll. in h. W. und heifsem A. Rk. neutral. Bei 110° wird Chionanthin wasserfrei, bei höherer Temp. rotviolett gefärbt u. schm. zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse. (Schluſs folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 579—81. Dorpat. Lab. v. KOBERT.) HEFELMANN.

G. de Laire und **Ferd. Tiemann**, *Iridin, das Glykosid der Veilchenwurzel.* Vff. haben in den Wurzelknollen von Iris florentina ein neues Glykosid, das *Iridin*, $C_{24}H_{26}O_{13}$, aufgefunden, das durch Säuren in Glykose und *Irigenin*, $C_{18}H_{16}O_8$, gespalten wird. Von dem Irigenin wurde ferner dargestellt das *Dibenzoylirigenin*, $C_{18}H_{14}O_8(CO.C_6H_5)_2$, das *Diacetylirigenin*, $C_{18}H_{14}O_8(COCH_3)_2$, und das *Monacetylirigenin*, $C_{18}H_{15}O_8(COCH_3)$.

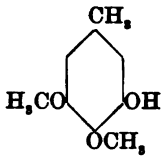
Bei dem Erhitzen mit konz. Alkalilauge spaltet sich das Irigenin nach:

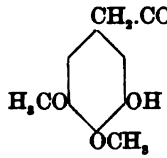
$$C_{18}H_{16}O_8 + 3H_2O = CH_2O_2 + C_{10}H_{12}O_5 + C_7H_8O_4$$

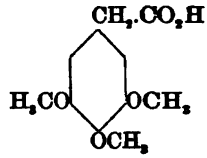
in Ameisensäure, eine aromatische Oxysäure $C_{10}H_{12}O_5$, die *Iridinsäure* genannt wird, und ein Phenol $C_7H_8O_4$, das als *Iretol* bezeichnet wird. Die *Iridinsäure (Dimethanoxy-4,5-benzenol-3-äthylsäure 1)* ist eine starke Säure, die farblose, bei 118° schm. Prismen bildet. Vff. beschrieben den Methyl- und Äthylester, sowie einige Säurederivate *(Benzoyl-* und *Acetyliridinsäure)* und die *Methyliridinsäure*. Die Iridinsäure enthält zwei Methoxylgruppen, u. ihre Formel kann nach den bisherigen Verss. in $C_7H_4(OCH_3)_2.(OH).CO_2H$ aufgelöst werden. Durch Abspaltung von CO_2 erhält man aus der Iridinsäure das *Iridol*, dem nach der Formel für Iridinsäure die Formel $C_7H_5(OCH_3)_2(OH)$ zukommen mufs. Vf. hat das *Benzoyliridol*, $C_7H_5(OCH_3)_2(OCO.C_6H_5)$, und das *Methyliridol*, $C_7H_5(OCH_3)_3$, dargestellt. Das letzte wird mit Permanganat in Trimethylgallussäure, $C_6H_2(CO_2H)(OCH_3)_3$3.4.5, umgewandelt. Das Methyliridol ist daher der Trimethyläther des Homopyrogallols, $C_6H_2(CH_3)$(1) $(OCH_3)_2$3.4.5, das Iridol enthält ein Hydroxyl an Stelle von einer der drei Methoxylgruppen des Methyliridols. Da das Iridol ferner durch Erhitzen mit Chlf. u. Alkalilauge in zwei isomere Aldehyde umgewandelt wird, von denen der eine der p-Reihe, der andere der o-Reihe angehört, so mufs es zwei H-Atome im Benzolkern enthalten, von denen das eine in der o-, das andere in der p-Beziehung zu dem vorhandenen Phenolhydroxyl steht. Nur die Formel I steht mit den erwähnten Thatsachen im Einklang, die auch noch durch andere Gründe unterstützt wird.

Durch Einwirkung von Brom auf die Methyliridinsäure erhält man die *Dibrommethyliridinsäure*, $C_{11}H_{12}Br_2O_5$, die durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure

die *Dibromtrimethylgallussäure* liefert. Diese Verss. zeigen, daſs die Methyliridinsäure noch zwei direkt am Benzolkerne haftende H-Atome hat. Die Methyliridinsäure läſst sich direkt durch K-Permanganat in Trimethylgallussäure umwandeln. Aus diesen Verss. folgt, daſs die Iridinsäure und die Methyliridinsäure Abkömmlinge der Phenylessigsäure sind, und daſs die Konstitution der Iridinsäure durch II und die der Methyliridinsäure durch III ausgedrückt wird.

I 

II 

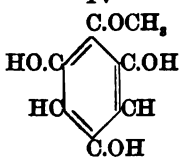
III 

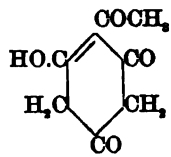
Das *Iretol*, das dritte Spaltungsprod. des Irigenins, bildet weiſse, bei 186° schm. Nadeln. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhält man das Tribenzoyliretol, $C_7H_5O_4(CO.C_6H_5)_3$, durch Natriumamalgam entsteht Phloroglucin:

$$C_7H_8O_4 + 2H = C_6H_6O_3 + CH_3.OH.$$

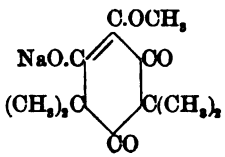
Das Iretol ist demnach ein methoxyliertes Phloroglucin. Tauscht man das Methyl in der Methoxylgruppe des Iretols gegen Wasserstoff aus, so erhält man das Tetroxybenzol 1.2.3.5, indes nicht leicht in reinem Zustande.

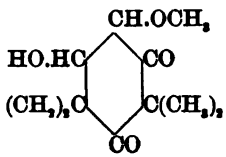
Die Eigenschaften und Zers. des Iretols und auch die Schwierigkeit, das entsprechende Tetroxybenzol rein zu erhalten, erklären sich aus dem Umstande, daſs Iretol die Eigenschaft der Tautomerie zeigt, und je nach Umständen im Sinne der einen oder der anderen der beiden folgenden Formeln IV und V reagiert:

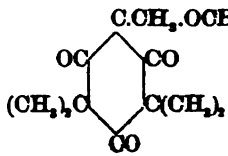
IV 

V 

Methylderivate des Iretols. *Tetramethyliretol*, $C_{11}H_{16}O_4$, wird durch Einw. von Na und Jodmethyl auf Iretol dargestellt, zunächst als Natriumsalz von der Formel VI erhalten, aus dem dann durch Schwefelsäure Tetramethyliretol in Freiheit gesetzt wird. Das Tetramethyliretolnatrium krystallisiert mit 3 und das Tetramethyliretol mit 1 Mol. H_2O. Durch Einw. von Oxydationsmitteln zerfällt Tetramethyliretol in Ameisensäure, Dimethylmalonsäure und Isobuttersäure. Das Tetramethyliretol kann Wasserstoff addieren u. verwandelt sich dadurch in *Dihydrotetramethyliretol* (VII). Eine eigentümliche Rk. tritt ein, wenn man die wss. Lsg. von Tetramethyliretolnatrium mit Eisenchlorid erwärmt. Man erhält dabei *Dehydroditetramethyliretol*, $C_{22}H_{30}O_8$, das sich aus 2 Mol. Tetramethyliretol durch Abspaltung von 2 Atomen H gebildet hat. Durch Einw. von überschüssigem Jodmethyl auf Tetramethyliretolnatrium entsteht *Pentamethyliretol* (VIII):

VI 

VII 

VIII 

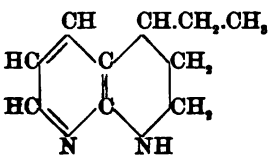
Nach demselben Verf., wie das Tetramethyliretol erhält man auch *Tetraäthyliretol*, $C_{15}H_{21}(OCH_3)O_3$. Überläfst man eine bei 0° mit HCl gesättigte methylalkoh. Lsg. des Iretols an einem kühlen Orte sich selbst, so erhält man das *Monomethyliretol*, $C_6H_2(OCH_3)_2(OH)_2$.

Aus der Bildung des Dibenzoylirigenins und des Diacetylirigenins folgt, dafs das Irigenin zwei Phenolhydroxyle enthält. Das Iridin enthält an Stelle von einem der beiden Hydroxyle des Irigenins den Glykoserest $OC_6H_{11}O_5$. Die Formel des Irigenins kann aufgelöst werden in $C_{18}H_{14}O_6(OH)_2$, u. die des Iridins in $C_{18}H_{14}O_6(OC_6H_{11}O_5)(OH)$. Durch Einwirkung von Alkalien erhält man unter Aufnahme von W. aus dem Iridin zunächst $C_{18}H_{14}O_5(OH)_2(OC_6H_{11}O_5)$ u. dementsprechend aus dem Irigenin $C_{18}H_{14}O_5(OH)_4$. Das hydrolysierte Irigenin ist eine verhältnismäfsig beständige Verb., u. daraus folgt, dafs der Iridinsäureteil und der Iretolteil des Irigeninmoleküls nicht ätherartig durch Sauerstoff mit einander verbunden sind, sondern dafs die Kerne der Iridinsäure und des Iretols durch eine Kette von C-Atomen zusammengehalten werden. Die Formel $(H_2CO)_2(HO)C_6H_2.CH_2.CO.CO.C_6H.(OCH_3)(OH)_2$ trägt diesem Erfordernis Rechnung. Durch Anhydridbildung geht dann aus dem hydrolysierten Irigenin das Irigenin selbst hervor. Das Iridin enthält den Glykoserest ($OC_6H_{11}O_5$) an Stelle von einem der beiden Hydroxyle des nicht hydrolysierten Irigenins, und Vff. suchen noch zu ermitteln, an welcher Stelle des Iridinmoleküls sich das freie Hydroxyl und der Glykoserest befinden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2010—45. 25/9. [10/7.].) Sachsse.

Zd. H. Skraup und **F. Konek von Norwall**, *Neue Isomere der Jodäthylverbindungen von Chinaalkaloiden.* Vf. haben durch Erhitzung der sogen. neutralen jodwasserstoffsauren Salze von Cinchonin, Cinchonidin u. Chinin mit Jodäthyl Verbindungen der Zus. $HJ.C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$, bezw. $HJ.C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$ erhalten, die mit Ammoniak zersetzte, dunkelgelbe bis orangerote basische Verbb. der Formeln $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$, bezw. $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$ abscheiden. Die Verbb. sind isomer mit den schon dargestellten Jodäthylverbb. Die Eigenschaften der neuen Isomeren machen es sicher, dafs auch sie quaternäre Jodide sind, dafs deshalb beide N-Atome der bekannteren Chinaalkaloide tertiär gebunden sind. Dies ist zwar wiederholt behauptet, aber noch nicht in einwandfreier Weise bewiesen worden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1968—70. 25/9. [24/7.].) Sachsse.

Ed. Lippmann u. **F. Fleifsner**, *Allocinchonin.* Vff. ändern den Namen *Pseudocinchonin*, den sie einer von ihnen entdeckten Verb. gegeben hatten (S. 586) mit Rücksicht auf das inzwischen von Hesse (S. 487) beschriebene Pseudocinchonin in *Allocinchonin* um. Das Allocinchonin der Vff. ist weder mit dem Pseudocinchonin Hesse's, noch mit dessen Apoisocinchonin identisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2005. 25/9. [5/8.] Wien.) Sachsse.

A. Pinner, *Über die Konstitution des Nikotins.* Vf. wendet sich gegen die Abhandlung von A. Étard (S. 372), in welcher die unmögliche Formel für Nikotin:



wiederum aufgestellt wird. Gestützt wird diese Ansicht durch ein Platinsalz, $C_{14}H_{21}N_2O_3.HCl.PtCl_4$, welches eine Verb. von Nikotin mit Essigsäureanhydrid, $C_{10}H_{14}N_2.C_4H_6O_3$, sein soll. Zugegeben, dafs Verbb. der Formel: Base + ein HCl + $PtCl_4$ möglich sind, so enthält die Base $C_{14}H_{21}N_2O_3$ ein Atom Wasserstoff mehr, als die Summe $C_{10}H_{14}N_2 + C_4H_6O_3$, weshalb die Étard'sche Substanz sehr wahrscheinlich nicht einheitlich war. Die Platinsalze des Nikotins u. dessen nächster Derivate eignen sich wegen der sehr leichten Veränderlichkeit nicht zur Feststellung einer Verb.

Eine früher vom Vf. und WOLFFENSTEIN aus Nikotin und Essigsäureanhydrid bei 160—170°, also unter fast den gleichen Bedingungen wie ÉTARD, erhaltene Verb. scheint die Zus. $C_{10}H_{14}N_2 + C_2H_4O_2$ gehabt zu haben, bot aber keine Garantie der Einheitlichkeit dar. Die ÉTARD'sche Formel steht ferner nicht im Einklang einerseits mit den Zersetzungen der Bromderivate des Nikotins u. andererseits mit dem Oxydationsverlauf, bei welchem nicht Nikotinsäure, $C_5H_4N.CO_2H$, sondern *Oxynikotinsäure* oder *Amidonikotinsäure* resultieren müfste. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2135 bis 2137. 25/9. Berlin.) WACHTER.

Patente.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von chemisch reinem Chloroform.* Man erhitzt das in dem Patent Nr. 68 960 beschriebene Salicylid ($C_{28}H_{16}O_8$) mit überschüssigem Chlf. einige Zeit lang am Rückfluſskühler und läſst dann ca. 12 Stunden stehen; das ausgeschiedene Salicylidchloroform, $(C_{14}H_8O_4 + CHCl_3)_2$, wird abfiltriert, getrocknet und durch Dest. in Salicylid und reines Chlf. zerlegt. (Patentbl. **14**. 933. DRP. 70 614. 14/4. 92.)

W. H. Higgin, Great Lever Bolton, Grafschaft Lancaster, England, *Darstellung von essigsaurem Natrium aus den Abwässern der Zellstofffabrikation.* Um die bei der Behandlung von Espartogras, Stroh, Holz etc. mit Natronlauge entstehenden alkal. Abfallwässer auf essigsaures Natrium zu verarbeiten, verfährt man folgendermaſsen. Die aus dem Faserkochapparat abgezogene Lauge wird zur Trockne eingedampft und vorsichtig auf höchstens einige Grad unter der Zersetzungstemperatur des essigsauren Natriums erhitzt. Als besonders vorteilhaft hat sich die Innehaltung einer Temperatur von 400° C. erwiesen. Durch Auslaugen des verkohlten Produktes erhält man genanntes Salz in Lsg. (Patentbl. **14**. 826. DRP. 69 786. 8/5. 92.)

F. v. Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von Jodderivaten des Eugenols.* Eugenol wird in alkal. Lsg. mit Jod behandelt (unter Benutzung der Verf. nach den Patenten Nr. 49 739, Nr. 52 828, Nr. 52 833, Nr. 53 752, Nr. 56 830, Nr. 61 575 und Nr. 64 405). Werden hierbei äquivalente Mengen von Eugenol, Natriumhydroxyd und Jod verwendet, so erhält man ein hellgelbes, geruchloses und bei 150° schm. Produkt. Wendet man mehr Jod und Alkali an, so entstehen dunkelgefärbte Produkte, welche die Gruppe OJ enthalten, z. B. einen bei ca. 85° schm. Körper. Die jodhaltigen Substanzen sollen pharmazeutische Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 852. DRP. 70 058. 11/11. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon.* Der von WISLICENUS entdeckte Oxalessigäther verhält sich als β-Ketonsäureäther gegen Phenylhydrazin ebenso wie der Acetessigäther; durch Erwärmen entsteht unter Wasser- und Alkoholabspaltung der Phenylpyrazoloncarbonsäureäther. Dieser liefert durch Methylierung (mit Methyljodid und Methylalkohol) den bei 86° schmelzenden Phenylmethylpyrazoloncarbonsäureäther, $C_2H_5CO_2C{=}CH{-}CO$ / $CH_3N{-}\!-\!NC_6H_5$; leicht löslich in k. W., Rotfärbung durch Eisenchlorid zeigend. Durch Verseifen mit Natronlauge erhält man die Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure (schwer löslich in k. W., leichter in heifsem, ebenso in heifsem A.) und schliefslich durch Erhitzen auf 200° oder durch Dest. im Vakuum mit oder ohne Barythydrat das niedere Homologe des Antipyrins, das Phenylmethylpyrazolon, $CH{=}CH{-}CO$ / $CH_3N{-}\!-\!NC_6H_5$. Dieses schmilzt bei 117°, verhält sich gegen Lösungsmittel wie Antipyrin; die wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid rot gefärbt, durch Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht ein krystallinischer, weifser Nd. (Patentbl. **14**. 826. DRP. 69 883. 9/12. 92.)

Schluſs der Redaktion: den 10. Okt. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1898 Band II. **No. 18.** **1. November.**

Gärungschemie und Bakteriologie.

D. B. Dott, *Die Bestimmung der Wirkung der Diastase auf Stärke.* Verss. des Vfs. zeigten, daſs auf die Resultate, sei es, daſs eine Bestimmung von Malzextrakt oder eine Bestimmung der Stärke vorliegt, nicht ohne Einfluſs ist, wie die Stärkelsg. bereitet wird. Eine leicht aufgekochte Stärkelsg. bedarf etwas weniger Diastase zur Überführung in Zucker und Dextrin. Zur Prüfung, ob die Umwandlung beendet ist, ist die Jodrk. am empfehlenswertesten. Von einem guten Malzextrakt verlangt Vf., daſs bei Einw. von 1 Teil Extrakt auf 5 Teile Stärke (2%ige Lsg.) nach 30 Minuten mit Jod keine Blaufärbung mehr eintritt. (Pharm. J. Transact. **53**. 213—14. 9/9. [16/8.*] British pharm. Conf. Nottingham.) MUHLERT.

Frederick Davis, *Papaïn.* Dasselbe wird aus dem Saft der Carica papaya am besten durch Fällung mit A. und Extrahieren des getrockneten Nd. mit W. gewonnen. Die Handelssorten variieren in der Farbe von braun bis nahezu farblos. Letztere Sorten sind nach Vf. die wirksamsten. Es übt seine verdauende Kraft auf Albumin aus in neutralen u. schwach alkk. Fll. (0,25%), Anwesenheit von 0,05% S. verhindert bereits die Wirkung. Papaïn ist nach Vf. nicht im stande, wie behauptet worden ist, lebende Organismen in Lsg. überzuführen.

In der über diesen Gegenstand eröffneten Diskussion bemängelt **Gerrard**, daſs Vf. nicht genügend den Beweis geliefert habe, daſs wirkliche Peptonisierung stattgefunden habe, da Lsg. des Albumins ja auch unter dem Einfluſs von S. oder Alk. stattgefunden haben konnte. (Pharm. J. Transact. **53**. 207—9. 9/9. [16/8.*] British pharm. Conf. Nottingham.) MUHLERT.

Em. Bourquelot, *Emulsinähnliches Ferment in den Pilzen.* Zur Untersuchung wurden namentlich Pilze benutzt, die auf lebenden oder abgestorbenen Bäumen wohnen. Das Ferment spaltet Glykoside (Amygdalin, Salicin, Coniferin) und wurde bis jetzt in folgenden Arten nachgewiesen:

Hydnum cirrhatum	Fistulina hepatica	Claudopus variabilis
Trametes gibbosa	Boletus parasiticus	Collybia fusipes
Polyporus applanatus	Lentinus ursinus	Collybia radicata
Polyporus squamosus	Hypholoma fasiculare	Phallus impudicus
Polyporus betulinus	Pholiota aegerita	Hypoxylon coccineum
Polyporus lacteus	Pholiota mutabilis	Xylaria polymorpha.

Den folgenden Arten fehlt dagegen das Ferment:

Lactarius vellereus	Nycatilis asterophora	Aleuria vesiculosa
Russula cyanoxantha	Amanita vaginata	Peziza aurantia
Russula delica	Scleroderma verrucosum	Tuber ästivum.

(C. r. **117**. 383—86. [11/9.*].) SACHSSE.

Martin Kirchner, *Über die Brauchbarkeit der Berkefeld-Filter.* Während PROCHNIK ein Durchwachsen der Keime durch die Filter nie beobachtet hatte, dasselbe bei höherer Temperatur und bei ununterbrochenem Betriebe nicht in Abrede stellt, aber im allgemeinen dem Filter ein gutes Zeugnis giebt, hält Vf. nochmals an

seinem (S. 86) abgegebenen Urteile fest und weist am Wortlaute der PROCHNIK'schen Arbeit nach, dafs die Unzuverlässigkeit der Filter auch durch die Verss. desselben bewiesen werden kann. (Z. Hyg. **15**. 179—82. Hannover.) PROSKAUER.

W. Hesse, *Über die gasförmigen Stoffwechselprodukte beim Wachstum der Bakterien.* Von Aëroben hat Vf. 7 Kulturen von Cholera, 4 Kulturen von Typhus, 2 vom Tuberkelbacillus, 2 vom PFEIFFER'schen Kapselbacillus, Kulturen von Rotz-, Milzbrandbacillen, vom Staphylococcus aureus und vom Actinomyces untersucht, von Anaëroben Rauschbrand- und Tetanusbacillen, Bacillus des malignen Ödems. Die Verss. führten zu folgenden Ergebnissen:

Nach der Impfung wird von den Bakterien Sauerstoff aufgenommen und dafür CO_2 abgegeben, und zwar beides um so reichlicher, je lebhafter das Wachstum der Bakterien vor sich geht. Die Art und Weise, wie letzteres stattfindet, ist unter gleichen Versuchsbedingungen bei dem nämlichen Bakterium völlig gleich, so dafs man unter Umständen allein aus dem Verlauf des Gasaustausches den Urheber desselben erkennen kann. In vielen Fällen wird — namentlich anfangs — Tag für Tag und in noch kürzerer Frist sämtlicher im Kulturglas vorhandener Sauerstoff absorbiert. Die Dauer des intensiven Gasaustausches ist bei den verschiedenen Bakterien verschieden, aber auch bei denselben Bakterien je nach der Art und Rk. der verwendeten Nährböden aufserordentlich ungleich. Brütofentemperatur beschleunigt den Gasaustausch in hohem Grade. Während der Zeit des lebhaften Bakterienwachstums wird nicht die der aufgenommenen O-Menge entsprechende Quantität CO_2 wiedergefunden, sondern erheblich weniger. Die Menge des zurückgehaltenen O_2 ist während der Zeit des lebhaftesten Wachstums am gröfsten. Der in Verlust gegangene Sauerstoff ist vorwiegend zum Bakterienaufbau oder zur Herstellung anderer Stoffwechselprodd. verwendet worden. Seine Menge ist bei verschiedenen Bakterien und unter verschiedenen Versuchsbedingungen verschieden, aber überall deutlich ausgeprägt.

Die Gasentwicklung ist ein Index, ob und in welchem Umfange das Wachstum der Bakterien stattfindet; sie giebt uns daher den besten Anhalt zur Beurteilung der Versuchsbedingungen, insbesondere der Zuträglichkeit der Zus. und Rk. der Nährböden, sowie der Züchtungstemperatur; die Methode giebt ferner einen Mafsstab für den Lebenslauf einer Kultur bis zum Tode oder bis zur abgeschlossenen Sporenbildung. Sie erlaubt uns, zu berechnen, wieviel in einer bestimmten Zeit event. von der Impfung bis zum Eingehen der Kultur, im ganzen O_2 aufgenommen und CO_2 abgegeben, und wieviel O_2 zurückgehalten wurde. Jede absichtliche oder zufällige Störung kann durch die Gasanalyse erkannt werden, sofern jene das Wachstum der Bakterien irgend erheblich beeinflussen.

Auch die in der H_2-Atmosphäre gezüchteten Anaëroben produzieren CO_2, und zwar fortdauernd geringe Mengen dieses Gases; es wird also von ihnen Sauerstoff aus dem Nährboden abgespalten. Der Cholerabacillus vermag nicht anaërob zu wachsen. (Z. Hyg. **15**. 17—37. [21/3.*] Vortrag vor den ärztl. Delegierten zur internat. Sanit.-Konfer. Dresden.) PROSKAUER.

Richard Traugott, *Einige Ergänzungen zur Praxis der Desinfektion.* Vf. hat zunächst das Wasserstoffsuperoxyd u. Jodtrichlorid auf ihre Verwendbarkeit als Desinfektionsmittel geprüft. Das Wasserstoffsuperoxyd kann nach diesen Verss. für die praktische Desinfektion wohl Verwendung finden. Typhusbacillen wurden von seiner 1%igen Lsg. in 5 Min., Cholera in 2, Diphtherie in 2, Erysipelmikrok. in 2, Spretoc. pyog. in 10, Staphyloc. pyog. aur. in 15 Min., von einer 1½%ig. Lsg.: Typhus in 5, Cholera in 5, Diphtherie in 15, Erysipel in 10 Min. abgetötet. Aus Osteomyelitis gezüchteter Staphyloc. pyog. aureus wurde durch eine 1%ige Lsg. in ¼—½ Stunde, durch eine 2%ige in ¼ Stunde vernichtet. H_2O_2 kann namentlich

zu allen denjenigen Maßregeln statt der $HgCl_2$-Lsg. oder des Carbolwassers gebraucht werden, wo auf eine längere Einwirkungsdauer des Desinfiziens gerechnet werden kann, z. B. zum Einlegen infizierter Wäsche, Abwaschen des Fußbodens, der Thüren, Fenster u. dgl. m. Exkremente werden durch eine mindestens $^1/_2$-stünd. Einwirkungsdauer einer 2%ig. H_2O_2-Lsg. desinfiziert. Nur da, wo schnelle Desinfektion erzielt werden soll, ist H_2O_2 nicht zu verwenden, z. B. zum Desinfizieren der Hände. Doch dürfte der hohe Preis des Mittels seiner praktischen Verwendung hinderlich sein. Vf. empfiehlt dasselbe ferner noch als Gurgelwasser bei der ersten Entw. der Diphtherie oder als Prophylakticum gegen diese Krankheit.

Über das Jodtrichlorid hat Riedel (**87**. 1320) bereits Verss. angestellt. Vf. konnte die Ergebnisse desselben bestätigen. Die obengenannten Bakterien wurden von einer 1%ig. Lsg. bereits in 1 Minute vernichtet, in einer Lsg. von 1‰ brauchte nur Typhus und Staphyl. pyog. 5 Min. Tuberkelbacillen starben bei einstündiger Einw. einer 1‰ig. Lsg. ab; Diphtheriebacillen wurden durch letztere nach zweimal hintereinander vorgenommener Einw. von je 10 Sekunden Dauer getötet. 2 Tage alte Diphtheriekulturen brauchten hierzu $^1/_4$ Stunde. Es leistet also Jodtrichlorid etwas mehr, wie H_2O_2, und kann ersteres zu gleichen Zwecken benutzt werden wie dieses.

2%ige Sodalösung wirkt bei 40° C. sehr schwach desinfizierend und ist daher zur praktischen Desinfektion und namentlich zur Desinfektion der Wohnräume nicht zu verwenden. Zur Desinfektion von Wäsche eignet sich eine Sublimatkochsalzlsg. ($HgCl_2$ 1 : 2000, NaCl 6 : 1000); die Dauer des Einlegens der Wäsche wird zweckmäßig auf 4—6 Stunden zu bemessen sein. (Z. Hyg. **14**. 427—52. Hyg. Inst. Breslau.) Proskauer.

Francesco Sanfelice, *Untersuchungen über anaërobe Mikroorganismen.* Vf. beschreibt eine Reihe bekannter pathogener anaërober Bakterien (Bacillus des malignen Ödems, Tetanus- und Rauschbrandbacillen), sowie nicht pathogene Anaëroben. Von letzteren wurden die meisten in fauligen Fleischinfusen gefunden; viele von ihnen sind bereits bekannt und von anderer Seite in Erde, in Fäkalien u. dgl. konstatiert (Clostridium solidum, foetidum, Bac. liquefac. magnus, Bac. radiatus, spinosus). Die weiteren Verss. des Vfs. gehen darauf hinaus, festzustellen, ob die l. Produkte der Anaërobenkulturen die Verleihung der Immunität bewirken können. Die nicht pathogenen Anaëroben vermögen die Giftwirkung der pathogenen Anaëroben u. diejenige der Stoffwechselprodd. der letzteren nicht zu schwächen. (Z. Hyg. **13**. 339 bis 392. Hyg. Inst. Rom.) Proskauer.

Courmont, *Die toxische Substanz des Tetanusbacillus.* Die von den Tetanusbacillen in ihren Kulturen erzeugte anscheinend giftige Substanz ist nach Vf. gar nicht das eigentliche Gift, sondern nur eine fermentartig wirkende Substanz, welche ihrerseits erst im Inneren des tierischen Organismus und auf Kosten desselben das Toxin entstehen läßt. Dieser Schluß wird aus folgenden experimentellen Thatsachen abgeleitet: 1. Auch sehr große Mengen von „giftigen" Kulturfiltraten führen erst nach einer gewissen Inkubationszeit zum Auftreten der tetanischen Erscheinungen. — 2. Der Frosch erweist sich im Winter dem Einfluß derartiger Filtrate unzugänglich, während er im Sommer demselben erliegt; es ist zum Zustandekommen der fermentativen Vorgänge im Körper eine gewisse Temperatur erforderlich. — 3. Im Gegensatze zu dem im Filtrate enthaltenen „giftigen" Stoff übt die eigentliche tetanische Substanz, wie sie sich im Blut, zuweilen im Urin und in besonders reicher Menge in den Muskeln tetanischer Tiere findet, ganz unmittelbare toxische Wirkungen ohne Inkubation aus. Auch verträgt dieselbe längeres Aufkochen, während die bakteriellen Stoffwechselprodd. bei 65—70° zerstört werden. (Sém. medic. 1893. Nr. 13; Hyg. Rundsch. **3**. 547.) Proskauer.

Ludwig Brieger und **Georg Cohn**, *Untersuchungen über das Tetanusgift.* Die Toxalbumine sind bisher noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden. Die bisher aus Bakterienkulturen erhaltenen Gifte sind Gemenge des eigentlichen Toxins mit den dem Nährboden künstlich zugesetzten Eiweifskörpern. Dieses ist bereits von WASSERMANN und dem Unterzeichneten vor einigen Jahren (**91**. I. 1078) behauptet worden, u. dabei ist hervorgehoben worden, dafs es sich bei den von BRIEGER und FRÄNKEL beschriebenen Toxalbuminen um mechanisch durch die angewandten Fällungsmittel mitgerissene Giftstoffe handelt, und dafs es noch nicht feststeht, ob die sogen. Toxalbumine Eiweifskörper sind oder nicht. Vff. haben von neuem den von den Tetanusbacillen erzeugten Giftstoff studiert. Keimfrei filtrierte Bouillonkulturen wurden mit Ammoniumsulfat übersättigt; die auf der Oberfläche der Fl. schwimmende Fl. wird auf Thontellern verstrichen u. mit basischem Bleiacetat u. etwas NH_3 werden die Eiweifsstoffe daraus entfernt. Wie hierbei das überschüssige Blei entfernt worden ist, wird nicht gesagt, denn gegen H_2S und Säuren verhält sich das Tetanusgift nicht indifferent. Die Fl. wurde dialysiert u. schliefslich bei 20—22° im Vakuum eingedampft. Die Reinigung des Giftes durch Fällen mit A. versagte häufig, da sich oft dabei nur eine opaleszierende Lösung bildete, aus der durch Säure- oder Salzzusätze keine Ndd. erzeugt werden konnten. Das so gereinigte Gift bildet schwach gelbliche Häutchen von schwacher Linksdrehung, giebt mit $CuSO_4$ und Natronlauge eine schwache Violettfärbung, aber keine eigentliche Biuretreaktion und wird mit Ausnahme von Ammoniumsulfat nicht gefällt von den anderen Mittelsalzen oder den Eiweifsfällungsmitteln. Das Gift enthält keinen Phosphor und Schwefel. Danach ist das spezifische Tetanusgift kein eigentlicher Eiweifsstoff. Für eine Maus von 15 g betrug die tödliche Dosis 0,000 05 mg, woraus sich für einen Menschen von 70 kg 0,23 mg als tödliche Dosis, u. als krankmachende 0,04 mg berechnet.

Bei der Aufbewahrung unter Abschluſs von Licht, Luft und Feuchtigkeit findet eine langsame Abnahme der Giftigkeit statt, verd. A. schädigt das Toxin schnell, abs. A., Ä., Aceton, Chlf. gar nicht. (Z. Hyg. **15**. 1—10. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

Hermann Timpe, *Über die Beziehungen der Phosphate und des Caseïns zur Milchsäuregärung.* Das Milchsäureferment Bacillus acidi lactici Hüppe ist nicht befähigt, in reiner Milchzuckerlsg. seine säurebildenden Funktionen auszuüben; es erlangt aber diese Fähigkeit schon bei einem Zusatz von Ammonsalzen, und zwar geht die Säurebildung in solchen Lsgg. bis zu einem Gehalte von etwa 0,04% Milchsäure. Sind dagegen zugleich neutralisierende Substanzen zugegen, so geht die Milchsäurebildung weiter, bis das betreffende Neutralisationsmittel erschöpft und ein geringer Gehalt an freier Säure erreicht ist. Solche neutralisierenden Substanzen kommen in der Milch in Betracht in den mehrbasischen Phosphaten und dem Caseïn. Das letztere geht mit der Milchsäure eine chemische Verb. ein, und zwar kommen auf 100 Teile Caseïn 8,415 Teile Milchsäure. Auch das Pepton und der Leim sind befähigt, sich mit Milchsäure zu verbinden, annähernd im genannten Verhältnisse. In Übereinstimmung aller dieser Thatsachen geht die Milchsäurebildung in der Milch nur bis zu einem dem Phosphat und Caseïngehalt entsprechenden Gehalt von rund 0,6% Milchsäure. Das Caseïn, welches in Verb. mit Alkali in der Milch enthalten ist, hat zu demselben eine gröfsere Affinität als die zweifach sauren Phosphate bei mittlerer Temperatur, und infolge dessen ist die Gerinnungsdauer der Milch unter den gleichen äufseren Bedingungen abhängig von derjenigen Alkalimenge, welche die Phosphate beim Übergang in das einbasische Salz abgeben. Das Maximum des Säuregehaltes in der Milch ist bei mittlerer Temperatur schon nach etwa 50 Stunden erreicht. (Arch. Hyg. **18**. 1—34.) PROSKAUER.

R. Koch, *Die Cholera in Deutschland während des Winters 1892—93.* Diese klassische Arbeit schildert die Nachepidemie in Hamburg, die Winterepidemie in

Altona und die Epidemie in der Irrenanstalt Nietleben. Die Entstehungsweise und die Weiterverbreitungsart der Epidemien ist aufs klarste besprochen und besonders der epidemiologische und prophylaktische Teil behandelt. Wer noch einen leisen Zweifel an der sog. „kontagionistischen" Lehre gehabt und mehr der lokalistischen sich zugeneigt hat, wird beim Lesen dieser Arbeit sicherlich von selbst zu entscheiden wissen, welcher der beiden Schulen er sich anzuschliefsen hat. (Z. Hyg. **15**. 89—165. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

N. William, *Versuche über die Verbreitung der Cholerabacillen durch Luftströme.* Obgleich Vf. alle für die Übertragung der Cholerabacillen durch Luftströme möglicherweise günstigen Bedingungen berücksichtigt hat, ist ihm niemals eine auf die praktischen Verhältnisse übertragbare Luftinfektion gelungen. Schon durch einfache Vermischung mit trocknem Staube gingen die Cholerakeime in wenigen Stunden zu Grunde, noch schneller, wenn ein Luftstrom durch den Staub geleitet wurde. Wurde der mit Cholerakultur getränkte Staub in einem gröfseren Luftraum verteilt, so gelang es nicht, lebensfähige Keime aus demselben aufzusaugen. Eine Fortführung lebender Cholerakeime aus einem mit Cholerastaub erfüllten Raume entgegen ihrer Schwere ist in keinem Falle geglückt. Nur indem mit Cholerabacillen imprägnierter Staub unmittelbar in ein geeignetes Nährsubstrat hineinfallen gelassen wurde, konnte ein ganz verschwindender Bruchteil der Bacillen lebend erhalten werden. Die letzteren sind also nicht im stande, an in der Luft schwebenden und von der Luft fortbewegten Staubpartikeln haftend sich eine mefsbare Zeit auf erheblichere Entfernungen hin lebend zu erhalten. (Z. Hyg. **15**. 166—78. Hyg. Inst. Breslau.) PROSK.

Hans Hammerl, *Tierinfektionsversuche mit Cholerakulturen verschiedener Herkunft u. das Verhalten derselben im Blutserum normaler Meerschweinchen und in dem des Menschen.* Die bei der vorjähr. Choleraepidemie am Rhein aus Duisburg (FRÄNKEL, **92**. II. 1074) isolierte Cholerakultur zeigte auf der Gelatineplatte u. in der Stichkultur typisches Verhalten, und auch in den ersten Generationen war die charakteristische Kommaform zu sehen. Späterhin traten an die Stelle dieser letzteren mehr u. mehr kleine Spirillen von 2—3 Windungen, welche jedoch nur selten zu längeren Schrauben auswuchsen. Auf dem Nähragar war mehrmals aufser einem eigentümlichen faltigen Belag auch ein abnorm rasches Absterben der darauf gewachsenen Vibrionen zu beobachten. Die Cholerarotreaktion konnte anfangs nicht erhalten werden und trat erst auf, nachdem die Bacillen längere Zeit auf künstlichen Nährböden gezüchtet worden war. Die Virulenz dieser Kultur ist verhältnismäfsig gering; mittelgrofse Meerschweinchen gehen erst nach der intraperitonealen Injektion von 0,5 ccm einer eintägigen und von 1 ccm einer zweitägigen in Bouillon aufgeschwemmten Agarkultur zu Grunde. Bei der Sektion konnten die Cholerabacillen immer im Peritonealexsudat und häufig im Blut und im Darm nachgewiesen werden. Auch bei Kulturen anderer Abstammung (Shangai und Finten) war die Virulenz eine verschiedene.

Mittels der Passage durch das Ei konnte, besonders bei länger fortgezüchteten Kulturen, eine erhebliche Virulenzsteigerung erzielt werden (**92**. II. 795; **93**. I. 48). Die Injektion der Eikultur selbst war niemals von stürmischen oder kollapsähnlichen Erscheinungen begleitet. Eine bakterizide Wirkung des zellenfreien Blutserums für Cholerabacillen fand sich bei den vom Vf. untersuchten fünf verschiedenen Cholerakulturen nicht. Es trat, wenn auch nach anfänglicher Verminderung, alsbald eine rasche Vermehrung ein. Im Blutserum des Menschen ist, meist ohne vorhergehende partielle Abtötung der eingebrachten Keime, sofort eine lebhafte Wucherung der Vibrionen zu konstatieren. (Hyg. Rundsch. **3**. 573—87. Hyg. Inst. Marburg.) PROSK.

Uschinski, *Über die chemische Natur des Diphtherie- und Choleragiftes.* ROUX und FRÄNKEL rechnen das Diphtheriegift zu den Fermenten, BRIEGER und andere sprechen es als Albumin, das Choleragift als ein Globulin an, WASSERMANN und

Proskauer betrachten beide Gifte als Albumosen. Hüppe und Scholl zählen Choleragift zu den Peptonen, während nach Gamaleja alle Mikrobengifte Nuclealbumine sind. — Um eiweifshaltige Nährböden auszuschliefsen, benutzte Vf. zum die Nägeli'sche Nährkomposition (1000 W., 40—50 Glycerin, 5—7 NaCl, 10 Laktat, 0,1 $CaCl_2$, 0,2 $MgSO_4$ und 1 Na_2HPO_4). Diphtheriegift wird nur durch starken A. gefällt, ist l. in 60%ig. A. und wird beim Aufbewahren in absol. innerhalb einiger Tage nicht koaguliert: es kann deshalb kein Albuminkörper sein. Bei 2½—3 Wochen langer Aufbewahrung in A. wird das Gift abgeschwächt. In eiweifsfreien Medien wird es durch 75—80%ig. A. gefällt, aus eiweifshaltigen Medien einfach mit dem Eiweifs durch A. niedergerissen. Die eingeengten eiweifsfreien Kulturen geben die Xanthoproteïnreaktion, die Millon'sche, Adamkiewicz'sche und die Biuretreaktion; Tannin und $HgCl_2$ geben schwache Ndd., K_4FeCy_6 u. Essigsäure giebt keinen Nd. — Die durch eine Chamberlandkerze filtrierten Kulturen von Choleravibrionen hatten abgeschwächte Virulenz und gaben die erwähnten Farbreaktionen der Eiweifskörper. 50%ig A., $(NH_4)_2SO_4$, Pb-Acetat, $HgCl_2$ und Essigsäure lieferten schwache, schleimähnliche Ndd., die dem Gamaleja'schen Nucleoalbumin sehr ähnlich waren. Die Ndd. waren ungiftig; das giftige Prinzip bleibt beim Fällen mit A. gel. — Nach Ansicht Vfs. gehört das Choleragift weder zu den Albuminen, noch Globulinen oder Nucleoalbuminen, sondern es ist vielmehr ein einfacher zusammengesetzter Körper. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 581—82.) Hentze.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. J. Moses, *Mineralogische Notizen. Mit zwei Figg.* 1. *Eisenkies von Brooklyn Bridge, New-York, City.* In einer Höhlung von Kalkstein fanden sich Krystalle von Eisenkies vor, meist kleiner als 6 mm, bisweilen bis zu 12 mm grofs. Sie waren von Bitterspatkrystallen, durchsichtigem, blafsgrünem Glimmer, mitunter auch kleinen Rutilen und seltsam geformten Quarzen begleitet. Wo sich Quarz einstellte, war die Krystallform des Eisenkieses würfelig, sonst von oktaedrischem Typus mit untergeordneten (120), (321) und (211). Eigentümlicherweise fehlte die sonst so gewöhnliche Streifung der hexaedrischen Flächen gänzlich, dagegen erwiesen sich die oktaedrischen Flächen oft den Kombinationskanten zwischen (111) und (100), zwischen (111) und (120) gestreift. Ebensowenig ging die Streifung auf (120) und (321) parallel zur Würfelkante, sondern ausschliefslich parallel zu den Kanten dieser beiden Formen oder zu (111).

2. *Ettringit von Tombstone, Arizona* (**93**. II. 769). (Am. J. Science. Silliman [3.] **45**. 488—92. 1/6. New-York. Columbia College. Min. Lab.)

L. C. Johnson, *Notizen über die Geologie Floridas: zwei kleinere, aber typische Phosphatablagerungen. Mit einer Fig.* Eine eingehende Schilderung der Ablagerungen wird in dem Sinne ausgedeutet, dafs die betreffenden Phosphatablagerungen aus Guano entstanden sind. Die heutige Halbinsel Florida bestand in miocäner Zeit aus einer Inselkette, auf denen die Seevögel nisteten und den Guano absetzten, der nur in regenärmeren Gegenden als solcher erhalten blieb, während er sich in einem regenreichen Distrikt durch Auslaugung seiner l. Bestandteile in die darunter vorliegenden Phosphate umwandelte. (Am. J. Science. Silliman [3.] **45**. 497—1/6. [Aug.*] Rochester. New-York.)

W. P. Headden, *Kehoeït, ein neues Phosphat von Galena, Lawrence Co., Süddakota, u. über Jarosit ebendaher.* 1. *Kehoeït.* Das nach dem Finder, H. Kehoe, genannte Mineral kommt in Adern des auf der Grube Merritt brechenden Erzes eines silberhaltigen Bleiglanzes, mit Zinkblende und Eisenkies gemengt. Zink-

tritt zwar auf derselben Grube, nicht aber in unmittelbarer Nähe des beschriebenen Phosphats auf. Die Analyse des weifsen, amorphen Minerals ergab nach Abzug von 1,76% Rückstand die Werte unter A., die zur Formel $Z^{II}_3P_2O_8 + 2Al_2P_2O_8 + 2Al_2(OH)_6 + 21H_2O$ führen und unter B. berechnet sind:

	P_2O_5	SO_3	ZnO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	Summe	D.
A.	27,13	0,51	11,74	2,75	0,08	25,29	0,79	31,60	99,94	2,34
B.	27,25	—	15,51	—	—	26,10	—	31,08	100	—

2. *Jarosit* bildet auf einer benachbarten Grube, der Buxton Mine, teils Überzüge, teils Ausfüllungen von Hohlräumen in einem goldhaltigen Quarzit; mitunter wurden auch bis 2 mm grofse Krystalle, Rhomboeder mit Basis, beobachtet. Die nach Abzug von 6,10% Quarz korrigierte Analyse führt zu dem Verhältnis: $Na_2O : Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O$. (Während die meisten Gelbeisenerze vorwiegend Kali enthalten, handelt es sich hier um ein stark natronhaltiges, wie eines auch schon von Bilin analysiert worden ist. Der Ref.) Die Analyse ergab:

SO_3	As_2O_5	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
30,29	2,51	49,28	0,42	4,62	1,57	11,24	99,93.

(Am. J. Science. Silliman [3.] **46**. 22—25. 1/7. Rapid City. Süddakoto. State School of Mines.) Nies.

G. H. Williams, *Manganepidot und Scheelit aus den älteren Rhyolithen des South Mountain, Pennsylvanien. Mit zwei Figg.* Der Manganepidot, dessen Vorkommen in den betreffenden Gesteinen schon früher (vgl. **93**. I. 127) im allgemeinen besprochen worden war, tritt in dreierlei Art auf. Zunächst erfüllt er in Form kleiner Krystalle, selten über 0,2 zu 0,05 mm grofs, allein oder mit Quarz, seltener mit Roteisenstein Hohlräume im Rhyolith. Ganz gewöhnlich bildet dann das Zentrum des Hohlraumes ein glasiges Mineral, das sich unerwarteterweise aber durchaus sicher als *Scheelit* bestimmen liefs. Ein zweites Vorkommen des Manganepidots ist dann das in strahligen Partien in Adern des Rhyoliths. Bei diesem liefs sich unter Anwendung der Thoulet'schen Fl. genügendes Material zu der unten reproduzierten Analyse gewinnen. Endlich bildet der Epidot einen wesentlichen, wenn auch mikroskopisch kleinen Bestandteil vieler, dann durch ihn intensiv rot gefärbter Rhyolithe. Die von W. F. Hillebrand ausgeführte Analyse A. giebt für Epidot einen viel zu hohen Prozentsatz an SiO_2, da aber Quarz sich u. Mk. als innige, untrennbare Beimengung nachweisen liefs, da ferner eine an Quarz ärmere, aber immer noch nicht quarzfreie Probe nur 37,37% SiO_2 ergab, so glaubt sich der Vf. berechtigt, von Hillebrand's Analyse 10% SiO_2 als Quarz in Abzug zu bringen, wodurch dann die unter B. gegebene, auf einen Epidot stimmende Zus. resultiert:

	SiO_2	Al_2O_3	Ce_2O_3	X[1])	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
A.	47,37	18,55	0,75	1,28	4,02	6,85	1,92	15,82	0,25	0,68	0,23	2,08
B.	37,37	22,07	0,89	1,52	4,78	8,15	2,28	18,83	0,30	0,81	0,27	2,48.

[1]) Andere seltene Erden. — Summen: A. = 100,05 (einschliefslich 0,11 CuO und 0,14 PbO); B. = 100,05 (einschliefslich 0,13 CuO und 0,17 PbO).

(Am. J. Science. Silliman [3.] **46**. 50—57. 1/7. [24/3.] Baltimore. Johns Hopkins Univ. Petrograph. Lab.) Nies.

W. E. Hidden u. W. F. Hillebrand, *Über Mackintoshit, ein neues, Thorium und Uranium enthaltendes Mineral.* Hidden und J. B. Mackintosh hatten von Llano County, Texas, als Thorogummit ein Mineral beschrieben (**90**. I. 281), das sie schon damals als ein Zersetzungsprod. aufgefafst hatten, ohne aber das Muttermineral zu kennen. Bei Zertrümmerung gröfserer Stücke des Thorogummits fanden sich im

Inneren teils bräunliche, durchsichtige Stellen (D. 4,50) vor, die sich aber bei näherer Unters. als mit dem Thorogummit übereinstimmend in der Zus. erwiesen, teils (in sehr geringer Menge, nur etwa 1 g im Kilogramm Thorogummit) ein schwarzer Körper, der sofort als das gesuchte Muttermineral erkannt wurde, zur näheren Unters. aber erst gelangen konnte, als er in etwas gröfserer Menge in einem an demselben Fundorte vorkommenden Cyrtolith aufgefunden worden war. Wie der Thorogummit, der ja nach dieser Auffassung nur eine Pseudomorphose des Mutterminerals ist, zeigt auch dieses, das zu Ehren des unterdes verstorbenen MACKINTOSH benannt wurde, quadratische Formen, die an diejenigen des Zirkons und Thorits erinnern. Zu den von HILLEBRAND ausgeführten Analysen stand nur eine aufserordentlich geringe Menge Material zu Gebote, weshalb denn auch dieser gewissenhafte Analytiker die Folgerungen unter allem Vorbehalte besserer Einsicht bei Wiederholung der Unters. mit mehr Material zieht, giebt doch die Analyse ein Defizit von mehr als 3%. Beim Auflösen im geschlossenen Rohre trat eine langsame Gasentwicklung ein, sehr ähnlich derjenigen, die HILLEBRAND bei Gelegenheit seiner bekannten Unterss. der Uranpecherze beobachtet hatte, und da schon aus dem Grunde, dafs das Prod. der Zers., der Thorogummit, kohlensäurefrei ist, an diese nicht gut gedacht werden kann, so ist der Analytiker geneigt, wie in den Uranpecherzen einen Gehalt an Stickstoff anzunehmen. Im übrigen bezieht er die Resultate der unten reproduzierten Analyse auf die Formel $3SiO_2.UO_2.3ThO_2.3H_2O$, worin etwa $^1/_4$ der Thonerde durch die äquivalenten RO, RO_2 und R_2O_3 ersetzt sind, und indem er sie mit der wahrscheinlichsten für Thorogummit = $3SiO_2.UO_2.3ThO_2.6H_2O$ vergleicht, würde der Hauptprozefs bei der Umwandlung des Mackintoshits zu Thorogummit in Hydratisierung und in höherer Oxydation des UO_2 zu UO_3 beruhen. Übrigens ist vielleicht auch der Mackintoshit nicht das ursprünglichste Mineral, sondern seinerseits schon angekränkelt, wofür der Gehalt an W., namentlich an solchem, das unter 100° entweicht, spricht. Die Analyse ergab:

SiO_2	UO_2	ZrO_2 (?)	ThO_2 [1])	R_2O_3 [2])	PbO	FeO	CaO	MgO	Ka_2O	Na_2O [3])	P_2O_5
13,90	22,40	0,88	45,30	1,86	3,74	1,15	0,59	0,10	0,42	0,68	0,67.

[1]) Vielleicht cerhaltig. — [2]) La_2O_3, Y_2O_3 etc. — [3]) Lithionhaltig. Summe = 96,50 (einschliefslich 4,31% W. über 100° und 0,50% W. unter 100°). — D. 5,438.

(Am. J. Science. SILLIMAN [3.] **46**. 98—103. 1/8.) NIES.

C. H. Smyth jun., *Alnoit, der als Bestandteil eine ungewöhnliche Varietät des Meliliths führt.* Früher (**92**. II. 754) hatte der Vf. ein Ganggestein von Manheim, New-York, als *Peridotit* bezeichnet und in demselben aufser den l. c. angeführten Bestandteilen nur ganz untergeordnet ein faseriges Aggregat beobachtet. Wie sich nun bei der Unters. frischerer Stücke herausgestellt hat, enthalten diese gerade den bezeichneten Bestandteil viel häufiger und zum Teil auch in gröfseren Individuen, die u. Mkr. die Bestimmung als Melilith zulassen. Während aber der in Gesteinen als Gemengteil auftretende Melilith meist optisch negativ ist, ist dieser wenigstens der grofsen Mehrzahl der Einzelindividuen nach positiv, eine Erscheinung, die nach den Unterss. des Vfs. auch beim *Melilithbasalt* von Wartenberg in Böhmen und im *Alnoit* von Alnö eintritt, mit welch' letzterem Gestein das beschriebene im allgemeinen am meisten verwandt ist, mit Ausnahme des einzigen Unterschiedes, dafs ihm ein Gehalt an Pyroxen fehlt. (Am. J. Science. SILLIMAN [3.] **46**. 104—7. 1/8. [April] Clinton. New-York. Hamilton College.) NIES.

S. L. Penfield, *Über Pentlandit von Sudbury, Ontario, Canada, nebst Bemerkungen über einige angeblich neue Spezies aus derselben Gegend.* 1. *Pentlandit.* Das Vorkommen des von SCHEERER zuerst bei Lillehammer, Norwegen, aufgefundenen Pentlandits in Canada war durch eine von J. F. MAC KENZIE ausgeführte und in

DANA's System of Mineralogy, 6. Auflage 1892, veröffentlichte Analyse konstatiert worden. Während aber diesem Analytiker nur derbes Material zu Gebote stand, waren an demjenigen, das PENFIELD untersuchte, Flächen zu beobachten, die gegeneinander im Mittel um 70° 33′ geneigt waren, also als oktaedrische (70° 32′) gedeutet werden müssen. Der Vf. ist übrigens geneigt, sie als Gleitflächen, nicht als Blätterdurchgänge zu betrachten. Die mit diesem mustergültigen Material ausgeführte Analyse ergiebt S : Fe + Ni = 1,044 : 1,047, also sehr genau die Formel $R^{II}S$ mit Fe : Ni = 1 : 1,32, während in SCHEERER's Originalpentlandit von Lillehammer Fe : Ni = 2 : 1 ist:

S	Fe	Ni	Co	Rückstand	Summe	D.
33,42	30,25	34,23	0,85	0,67	99,42	4,946—5,006.

2. *Über drei als neu bezeichnete Schwefelnickeleisen aus der Gegend von Sudbury: Folgerit, Blueit und Whartonit.* Wie schon in dem Referate (vgl. **93**. I. 1085) über die vorläufige Mitteilung, diese drei von EMMENS aufgestellten Spezies betr., als Vermutung aufgestellt wurde, handelt es sich nach PENFIELD's Nachuntersuchungen um Gemenge von Pentlandit, Magnetkies und nickelhaltigem Eisenkies. Unter scharfem Tadel gegen das Vorgehen, auf Grund von Analysen, bei denen ein Hauptbestandteil, der Schwefel, nur durch die Differenz bestimmt wurde, neue Spezies aufzustellen, spricht PENFIELD die Hoffnung aus, dafs die Namen keinen Platz in der mineralogischen Litteratur finden werden. (Am. J. Science. SILLIMAN [3.] **45**. 493—97. 1/6. [März.] New-Haven. Sheffield. Scientific School.) NIES.

S. L. Penfield, *Über Canfieldit, ein neues, Germanium enthaltendes Mineral und über die chemische Zusammensetzung von Argyrodit.* Das von F. A. CANFIELD (daher der Name) aus Bolivia, aber ohne nähere Angabe des Fundortes, mitgebrachte Mineral erwies sich nach des Vfs. Unterss. als eine tesserale Modifikation des nach WEISBACH monoklin krystallisierenden Argyrodits, WINKLER, von dem es auch durch die D. sich unterscheidet. An den bis 7 mm grofsen Krystallen wurde das Oktaeder und das Rhombendodekaeder beobachtet und in für die Bestimmung genügender Schärfe gemessen. Während aber WINKLER für seinen Argyrodit die Formel $Ag_8GeS_6 = 3Ag_2S.GeS_2$ annimmt, führt PENFIELD's Unters. des Canfieldits zu $Ag_8GeS_6 = 4Ag_2S.GeS_2$. Durch eine erneute Analyse des Argyrodits u. durch eine Diskussion der WINKLER'schen Analyse zeigt aber der Vf., dafs entschieden seine Formel vorzuziehen ist, wodurch eben die dimorphe Natur beider Körper bewiesen wird. Wir geben im Folgenden die verschiedenen in Betracht kommenden Analysen:

1. *Canfieldit* nach PENFIELD. — 2. Dieselbe Analyse nach Abzug der auf Eisenkies u. Zinkblende zurückzuführenden Verunreinigungen. — 3. *Argyrodit*, WINKLER. — 4. Dieselbe nach Abzug der Verunreinigungen. — 5. *Argyrodit*, PENFIELD. — 6. Dieselbe nach Abzug der Verunreinigungen. — 7. PENFIELD's Formel Ag_8GeS_6. — 8. WINKLER's Formel Ag_8GeS_6.

	S	Ge	Ag	Hg	Fe	Zn	Unl.	Summe	D.
1.	17,04	6,55	76,05	—	0,13		0,29	100,06	6,266—6,270
2.	17,07	6,57	76,33	—	—	—	—	100	—
3.	17,13	6,93	74,72	0,31	0,66	0,22	—	99,07	6,085—6,11
4.	16,56	7,05	76,39	—	—	—	—	100	—
5.	16,97	6,64	75,55	0,34	0,24		—	99,74	6,149—6,16
6.	16,83	6,69	76,48	—	—		—	100	—
7.	17,06	6,42	76,52	—	—		—	100	—
8.	18,21	8,23	73,56	—	—		—	100	—

(Am. J. Science. SILLIMAN [3.] **46**. 107—13. 1/8. [Juni.] New-Haven. Sheffield. School. Lab. f. Min. u. Petrogr.) NIES.

W. Hidden, *Zoisit von der Flat Rock Grube, Mitchell County, Nordkarolina*. Das rosarote Mineral umgiebt ein sphäroidisches Aggregat von sehr reinem Muscovit und schwarzem Allanit. Eine von L. G. Eakins ausgeführte Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	H_2O	Summe	D°.
38,98	31,02	4,15	0,23	23,80	2,03	100,21	3,352

(Am. J. Science. Silliman [3.] **46**. 154. 1/8.) Nm.

L. M. Luquer, *Optische Untersuchung des Kakoxens*. Geprüft wurden Kakoxen verschiedener Fundorte (darunter auch „Weilburg in Baden" und „Lobenstein in Rufsland". Der Ref.), sämtlich aber nur in sehr kleinen Krystallen, unter denen die gröfsten, die von Lobenstein, nur 0,04 mm dick waren. Alle Krystalle sind nach gestreckt und zeigen Auslöschung parallel u. senkrecht zur Längsaxe; Pleochroismus gering. Die Endbegrenzung wird meist durch die Basis gebildet, die oft wohl die Spaltungsfläche ist. Seltener tritt eine domatische oder pyramidale Begrenzung selbständig oder zugleich mit der Basis auf; aus nur sehr annähernd durchführbaren Messungen leitet der Vf. das Axenverhältnis $1 : {}^{2}/_{4}$ ab.

Aufserdem enthält die Arbeit die Notiz, dafs A. Nies' *Strengit* sich in nadelförmigen kugeligen Aggregaten, mit Kakoxen auf Brauneisen sitzend, auf Noble's Grube bei Bearville, Lancaster County, Pennsylvanien, vorfand. (Am. J. Science. Silliman [3.] **46**. 154—55. 1/8. New-York. Columbia College. Min. Lab.) Nm.

W. Lindgren, *Die Goldlagerstätten vom Meadow-Lake, Nevada County, Kalifornien. Mit einer Fig. (Kartenskizze)*. Während im übrigen Kalifornien die Goldadern an eine Gangmasse von Quarz, höchstens im Gemenge mit Dolomit oder Kalkspat geknüpft sind u. in sedimentären Schiefern oder Eruptivgesteinen aufsetzen, sind die genannten Vorkommnisse Gänge von Quarz, Turmalin und Quarz, die an granitische u. diabasische Gesteine geknüpft sind. Die 1863 entdeckten und namentlich 1865 und 1866 voller Ausbeute befindlichen Fundstellen waren übrigens im ganzen nicht ergiebig, da nur die Gewinnung des gediegenen Goldes auf der Oberfläche rentabel war, während sich die von den Gängen abzubauenden Eisenkiese, Arsenkiese, Magnetkies, Zinkblenden und (seltener) Bleiglanze als wenig goldhaltig erwiesen. Die Gangmasse ist schwarz und wurde schon als Basalt angesprochen, ist aber teils makroskopisch, teils mikroskopisch als aus gelbem Epidot, Quarz u. strahligem Turmalin bestehend bestimmbar. Die Gänge setzen auf in einem von der Landesunters. als *Granodiorit* bezeichneten Gesteine granitischer Natur, während im übrigen Kalifornien sich die Granite als goldfrei erwiesen. Das Gestein ist grau u. besteht aus Natriumcalciumfeldspaten neben zurücktretendem Kaliumfeldspat, Quarz, Biotit und Hornblende. Im Kontakt mit Diabas wird das Gestein dunkler; Augit und zahlreicher Titanit stellt sich ein. Der *Diabas* selbst ist an einigen Stellen als ein uralitisierter Diabasporphyrit zu bezeichnen. Die nicht ganz klaren Altersbeziehungen der Gesteine werden dahin gedeutet, dafs der Diabas älter als der Granodiorit ist, dieser aber jünger, als gewisse quarzige Schiefer, die in nicht zu grofser Entfernung anstehen und denen man ein mesozoisches Alter zugeschrieben hat. Endlich kommen im fraglichen Gebiet noch *andesitische Breccien* jungtertiären Alters vor. (Am. J. Science Silliman [3.] **46**. 201—6. [April.] Washington.) Nm.

W. E. Hidden und **W. F. Hillebrand**, *Beschreibung des Rowlandits*. Hauptunterschied, der sich in der Zus. dieses aus der Llano County, Texas, stammenden Minerals gegenüber den Resultaten von Hidden's vorläufiger Unters. (s. 752) ergab, ist der Nachweis von Fluor, während man früher den gesamten Glühverlust auf W. beziehen zu müssen glaubte. Das dem Gadolinit sehr ähnliche isotrope Mineral ist von Prodd. der Zers. (Carbonaten der seltenen Erden) umgeben und von Sprüngen, die mit fremden Körpern ausgefüllt sind, durchzogen, wel-

die Beschaffung des reinen Materials zur Analyse schwierig u. nicht ganz ausführbar war. Die Analyse ergab:

SiO_2	X[1])	ThO_2	Ce_2O_3	Y[2])	Z[3])	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
26,04	0,39	0,59	5,06	9,34	47,70	0,09	4,39	0,67	0,50

MgO	A[4])	H_2O	CO_2	F	P_2O_5	Summe	O[5])	Rest	D.
1,62	0,28	0,24	0,34	3,87	Spur	101,12	1,63	99,49	4,513.

[1]) Gemenge von undefinierbaren Erden, wenig Uran und Spuren von Ti. — [2]) Lanthangruppe (Molekulargewicht = 336,8). — [3]) Yttriumgruppe (Molekulargewicht = 266,2). — [4]) Alkalien. — [5]) Dem Fluor äquivalente Menge Sauerstoff.

Bei der Berechnung werden CaO, CO_2, ThO_2, die Gruppe der „undefinierbaren Erden", Fe_2O_3, die Alkalien und der Gehalt an W. vernachlässigt, Mn und Mg zu Fe umgerechnet und die übrigen Erden als Yttrium aufgefaßt; dann ergeben sich die Werte unter A., die mit der Formel $Si_4Y_4FeF_3O_{14}$ (B.) sehr gut übereinstimmen:

	Si	Y	Fe	F	O	Summe
A.	12,73	50,83	6,50	4,05	25,89	100
B.	12,93	50,37	6,46	4,39	25,85	100.

In bezug auf das Spektrum des Minerals wird noch mitgeteilt, daſs ROWLAND dasselbe demjenigen des Gadolinits sehr ähnlich fand, daſs aber der Umstand, daſs ein auf 3 m vergröſsertes Spektrum nicht weniger als 10 000 unterscheidbare Linien lieferte, ihn zu der Meinung veranlaſste, es müſsten sich in der Yttriumgruppe mindestens ein Dutzend unbekannter Elemente verbergen. (Am. J. Science. SILLIMAN [3.] **46**. 208—12. 1/9.) NIES.

R. Lepsius, *Griechische Marmorstudien*. Eine für Archäologen, Bildhauer und Architekten wichtige Arbeit, welcher der Zweck zu Grunde liegt, die im griechischen Altertum verwendeten Marmorarten nach ihrer Herkunft zu bezeichnen, was natürlich nur dem Geologen und Petrographen mit einiger Sicherheit möglich ist. Es gelang dem Vf., der diese Arbeit auf Veranlassung und mit Unterstützung der kgl. Akademie der Wissenschaften in Berlin unternahm, folgende in Skulpturarbeiten verwendete Marmorarten zu unterscheiden und auf eine bestimmte Lokalität zurückzuführen: 1. unteren weiſsen, pentelischen Marmor, 2. oberen blaugrauen, pentelischen Marmor, 3. oberen blaugrauen, hymettischen Marmor, 4. unteren weiſsen, hymettischen Marmor, 5. unteren weiſsen, attischen Marmor aus dem Agrilesathale bei Sunion, 6. oberen attischen Marmor in Laurion, 7. M. von Doliana in Arkadien, 8. M. aus dem Oissusthale bei Sparta, 9. Marmore bei Paläocastro von Alifaka, 10. M. von Atrax, 11. von Karzstos auf Euböa, 12. den Lychnitos Lithos von Paros, 13. verschiedene andere Varietäten von dort, 14. Marmore von Naxos, 15. solche unbekannter Herkunft.

Diese Marmorarten werden nach ihrer petrographischen Beschaffenheit, ihrem geologischen Alter und Lagerungsverhältnissen geschildert. Daran schlieſst sich ein Verzeichnis der Skulpturen, Bauwerke etc., welche der Vf. in Athen, Argos, Mykene, Sparta, Naxos, Messene, Olympia und Larissa auf die Marmorarten untersucht hat. Auch interessante Notizen über die Dimensionen der bearbeiteten Materialien sind eingeschaltet, welche uns über die Leistungen des Altertums auch in dieser Hinsicht staunen machen müssen.

Für die Marmorbalken z. B., welche am Eingange der Propyläen liegen, ergiebt sich ein Gewicht von je 10 000 kg. An älteren Bauten sind noch gröſsere Dimensionen zu bewundern, so der Steinbalken am Eingange zum Schatzhaus des Atreus in Mykenae, der nach seiner Gröſse 120 000 kg wiegen muſs. (Anhg. z. d. Abhdl. k. pr. Ak. Wiss. 1890. [6/3.*] 1—134.) SAUER.

J. Morozicwicz, *Über die Synthese der Minerale der Hauyngruppe.* Ob… ausschliefslich auf echte Eruptiv-, und zwar Ergufsgesteine beschränkt, erleiden … Mineralien doch bei starker Erhitzung eine mehr oder minder vollständige Zerleg… so dafs man annehmen mufs, dafs ihre Bildung aus Schmelzfluſs unter beson… Bedingungen sich vollzog. Bisher war die Synthese dieser Mineralien nicht gel… Auf Grund vorliegender Mitteilung scheint dies aber dem Vf. gelungen zu … Wir entnehmen derselben folgende Angaben. — Eine Mischung von 65 Teilen S… $3H_2O$; 44 Teilen $Al_2O_3.3H_2O$; 33 Teilen $CaSO_4$ in überschüssigem Glauberssalz 6 S… über dem MUENKE'schen Brenner im Platintiegel geschmolzen erhalten, lieferte, sodann … mit kaltem W. so lange ausgewaschen, bis keine Schwefelsäurereaktion erkennbar war, … als Rückstand ein grauliches bis bläuliches Pulver, welches unschmelzbar, in Säuren … leicht gelatinierend, aus deutlich regulären mkr. Kryställchen der Kombination Würfel … u. Rhombendodekaeder gebildet wurde. Meist sind sie sehr schwach doppelbrechend … und derartig aus feinen Zwillingslamellen aufgebaut, dafs dieselben den Rhomben… dodekaederflächen parallel laufen. Bilden die Nikolhauptschnitte mit den Spuren … einen Winkel von 45°, dann löscht der ganze Krystall aus. Brechungsexponent an… nähernd 1,5. Spaltbarkeit nach ∞O. — Wurde die gleiche Mischung bei höherer … Temperatur (etwa dunkler Rotglut) geschmolzen, so entstanden diese Krystalle von … Hauyn nicht, wohl aber Nephelin oder Anorthitsäulchen.

Dieselbe Mischung mit schmelzendem Na_2SO_4 und NaCl in gleicher Weise be… handelt, ergab kleinere, doch flächenreichere Krystalle der Kombination ∞O … $\infty O\infty$, dazu noch O. Im polarisierten Lichte erscheinen sie doppelbrechend mit … wickelter Felderteilung, noch in Vierlingen nach ∞O verwachsen, endlich in Zwillingen … die den säulenförmigen Sodalithzwillingen vom Laacher See zu entsprechen schei… Während die Kryställchen der ersten Mischung dem Hauyn entsprechend Ek. … Ca und Na und H_2SO_4 geben, lieferten die letzteren in HNO_3-Lsg. mit $AgNO_3$ … reichlich AgCl, also Chlorreaktion, was neben dem schon angeführten Verhalten … Sodalith deutet. Ziemlich rein erhält man denselben, wenn man nur in NaCl … Vf. setzt die Verss. fort und hofft, an reichlich und rein darstellten Produkten … so viel zu gewinnen, um quantitative Analysen ausführen zu können. (Jahrb. … Mineral. 1892. II. 139—41. Briefl. Mittl.) SAUER.

E. Hussak, I. *Über Braxilit, ein neues Tantal-(Niob-)Mineral von der Ei… mine Jacupiranga, Süd Sao Paulo.* In dem Eruptivgebiet genannter Mine spie… Pyroxengesteine eine wichtige Rolle, indem sie gewissermafsen die Erzbringer … und einerseits in reines Magneteisenerz, andererseits in Nephelinite übergehen. … Kombination Magnetitpyroxen wurde von DERBY Jacupirangit genannt. An Ort … Stelle schlemmte Vf. von diesem zersetzten Gestein eine gröfsere Quantität auf, wo… unter dem Schweranteil zurückblieb: Magnetit, Ilmenit, Apatit, Hydrobiotit, Perows… und ein Mineral, das eine gewisse Ähnlichkeit mit Orthit hat (in Farbe, Krystall… Zwillingsbildung nach $\infty P\infty$) doch sich bei genauerer Unters. als ein monokl… Tantaloniobat herausgestellt hat, als ein neues Mineral vom Vf. Brazilit ge… Krystallform monoklin, $a:b:c = 0{,}985\,94:1:0{,}510\,91$, $\beta = 98°\,45{,}5'$. Flächen … $\infty P\infty$, ∞P, $\infty P2$, $-P\infty$, $0P$, $P\infty$, $2P\infty$, P, $-P$, tafelig nach erster Fläche, … verzwillingt, und zwar nach 3 Gesetzen: Zwillingsebene $\infty P\infty$, Axe Normale … zugleich polysynthetisch nach diesem Gesetz. — 2. Zwillingsebene eine Fläche … ∞P, hiernach fast unter rechtem Winkel zusammenstofsende Kontakt- auch Durch… kreuzungszwillinge und polysynthetischer Aufbau. — 3. Kniefömige Verwachs… mit $-2P\infty$ als Zwillingsebene.

Die meist 2—3 mm grofsen Krystalle (bei 5—6 mm Gröfse schlechter ausgebild…) wechseln in der Farbe von schwefelgelb zu dunkelbraun bis schwarz, auch ein … Aufbau kommt durch heller und dunkler gefärbte Schalen zum Ausdruck. D…

Glanz ist fettartig bis Glasglanz; H. 6,5; D. 5,006. Vollkommen spaltbar nach (001) der Basis. Ebene der optischen Axen parallel zur Symmetrieebene, erste Mittellinie liegt im dumpfen Winkel β nur wenig zur Vertikalaxe geneigt 8—15°, Charakter der Doppelbrechung negativ. Winkel der optischen Axen relativ groſs. Der Brazilit wird nur von heiſser H_2SO_4 und nur in ganz feinem Pulver langsam zersetzt, leicht aber durch $KHSO_4$; er ist vor d. L. schwer schmelzbar, wobei aber selbst die ganz dunklen Krystalle farblos werden.

Was sein Vorkommen betrifft, so stellt er sich in dem Magnetit-Pyroxenit von Jacupiranga da ein, wo gleichzeitig grobkörniger Marmor angrenzt, worin er auch selbst, und zwar in Begleitung mit folgenden Mineralien erscheint: a. mit Apatit in bis 1—2 cm groſsen Krystallen, zum Teil reine Apatitgänge bildend. — b. Magnetit, reichlich, in bis 3 cm groſsen Krystallen. — c. Perowskit in 2—3 mm groſsen Würfeln, welche die charakteristische Streifung u. Zwillingslamellierung zeigen. — d. Ilmenit, häufig (0R, R). — e. Eisenspinell in 2 mm groſsen, schwach magetischen opaken Oktaedern. Auſserdem ist noch Hydrobiotit am Kontakt sowohl, wie auch im Eruptivgestein in ziemlich groſsen Blättern vorhanden; eine sekundäre Entstehung desselben aus dem Pyroxen wird vermutet.

II. *Über brasilianische Leucitgesteine.* Unter den das Nephelinsyenitgebiet der Sierra de Tinguá zusammensetzenden Gesteinen finden sich auch in Form von Gängen echte Leucitophyre. Der Leucit tritt in zu Analcim umgewandelten Kryställchen auf. Höchst instruktiv erweist sich das Caldas-Eruptivgebiet an der Grenze der Staaten Sao Paulo und Minas Geraës, indem sich hier auf das zweifelloseste, die enge tektonische Zusammengehörigkeit von Foyait als Tiefengestein, Phonolith als Erguſsgestein und den verschiedenst gearteten Ganggesteinen herausstellt. Auch hier lieſsen sich gangförmige Leucitophyre nachweisen. Der Leucit bildet bis stecknadelkopfgroſse Krystalle, aber auch den Hauptbestandteil der eigentlichen, des Glases völlig entbehrenden Grundmasse. Nicht selten ist Nosean. Der Nephelin ist nie in vollendeten, sondern stets stark ausgebuchtet korrodierten Individuen vorhanden, die von einem feinstängeligen, schmalen Hof von wahrscheinlich neugebildetem Nephelin umgeben sind. Die quantitative Analyse dieses Leucitophyres ergab nach F. W. Dafert das Resultat: 1. Andere vom Vf. selbst ausgeführte Analysen beziehen sich auf 2. Phonolith (Tinguáit) der Serra de Tinguá, 3. auf in demselben vorkommende Leucitpseudokrystalle, 4. auf den Foyait (amphibolführend) dieses Gebietes.

Bemerkenswert ist, daſs sich unter dem Foyaiten der Serra de Caldas auch Varietäten finden, in denen Leucit als gar nicht untergeordneter Bestandteil fungiert, freilich gegenwärtig ganz und gar in Analcim umgewandelt. Diese Kombination würde als ein Leucitsyenit zu bezeichnen sein, wie ein solcher bereits von Francis Williams aus dem Foyaitgebiet vom Magnet Cove Arkansas beschrieben worden ist.

Leucitplagioklasgesteine, i. e. *Leucittephrite* konnten aufgefunden werden in Form schmaler, den Gneiſsgranit des Serra de Mar (Rio de Janeiro) durchsetzender, basaltähnlich aussehender Gänge. Diese führen in einer aus Feldspatleistchen, Augit, Magnetit und Biotit bestehenden, zuweilen ganz diabasisch struierten und durch Augite und Biotite porphyrisch erscheinenden Grundmasse kugelige, erbsen- bis wallnuſsgroſse Gebilde, welche zuweilen recht deutlichen, sechs- bis achtseitigen Durchschnitten sich nähern. Sie sind oft von Biotitblättchen eingefaſst u. im Inneren gar wechselnd zusammengesetzt, zuweilen fast ausschlieſslich mit Grundmasse ausgefüllt, stellenweise mit Analcim oder einem Gemisch von diesem und Calcit. Vf. deutet diese Gebilde als Pseudokrystalle von Leucit und beruft sich auf ein weiteres Vorkommen analoger Aggregate mit gleich charakteristischen Durchschnitten aus einem von Kemp als Augitporphyrit beschriebenen Gestein aus der Nähe von Deckertown, New-Yersey.

Zu den *Leucitbasalten* ist zu rechnen ein Gang im Granit südlich von Hiririca

mit violetten Augiten u. spärlichem Olivin, aufserdem aber mit 1 cm grofsen, kugeligen, weifsen Gebilden von bald sechs-, bald achteckigem Durchschnitte, welche, wie das Mikroskop lehrt, aus einem Aggregat kleiner farbloser oder trüber, stark zersetzter Krystalle bestehen, welche durch ein der Grundmasse ganz gleiches Magmazement zu einem gröfseren Krystall verkittet sind. Die farblosen und trüben Durchschnitte sind Analcim, der offenbar aus Leucit hervorgegangen ist. — *Reines Leucitgestein*, frei von Plagioklas und Nephelin, also ein Leucitit, durchsetzt in schmalen Gängen den Phonolith bei Poços de Caldas. Mit demselben steht ein Leucititttuff in Verbindung (in welcher, wird nicht angeben. D. Ref.).

Zuletzt kommt Vf. auf die Deutung und Bildungsweise der erwähnten sogen. Leucitpseudokrystalle zu sprechen und zu dem Resultate, dafs dieselben echte Paramorphosen von Gesteinsmasse nach Leucit als intratellurische Bildungen, zum Teil echte Pseudomorphosen von Analcim nach Leucit oder beides, die primäre u. sekundäre Erscheinung vereint, darstellen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	52,16	20,14	6,45	4,64	1,54	8,12	5,73	1,39
2.	55,06	23,29	3,29	1,46	Sp.	8,86	6,76	1,08
3.	56,06	20,10	3,82	2,53	0,83	8,78	7,50	1,18
4.	55,91	23,88	3,12	1,22	Sp.	6,09	9,55	1,46.

(Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 141—59. Briefl. Mitt.) SAUER.

F. v. Sandberger, *Neuer Fund in den Speksteingruben von Göpfersgrün bei Wunsiedel.* Es handelt sich um eine Pseudomorphose von Speckstein nach Calcit der Rhomboëderform $^8/_3$, die, weil an Braunspat der dortigen Gegend noch niemals beobachtet, beweise, dafs das Muttermineral Calcit gewesen sei. Einen noch bestimmteren Hinweis dieser Art bilde aber, so bemerkt die Red. d. Jahrb. f. Mineral. (M. BAUER) hierzu, eine in der Königsberger Sammlung aufbewahrte Stufe mit Speckstein in Form des Skalenoëders R_3. (Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 160. Briefl. Mitt.) SAUER.

G. Flink, *Manganophyll von Långban.* Mit Magnetit und Eisenglanz in kleinen Blättchen, mit Manganaugit in gröberen Aggregaten oder mit Calcit auf Spalten mit OP, P, $-^1/_2$P, ∞P∞, $^3/_2$P∞ auftretend, zeigt das durchsichtige Mineral eine rosen- bis blutrote Farbe, starken Pleochroismus, farblos oder schwach gelblich bis tiefrotbraun, wobei die $\perp$ zum Blätterbruch schwingenden Strahlen am stärksten absorbiert werden. Ebene der optischen Axen ∞P∞, erste Mittellinie senkrecht auf 0P. Zus. 41,36 SiO_2, 16,02 Al_2O_3, 4,66 Fe_2O_3, 5,41 MnO, 13,27 MgO, 11,43 K_2O, 2,09 Na_2O, 4,62 H_2O. (Bih. Svensk. Vet. Ak. Handl. **13**. (2.) 70; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 232—33. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

A. Hamberg, *Mineralogische Studien.* 1. *Über die Manganophylle der Grube Harstigen bei Pajsberg in Vermland.* In später mit Calcit erfüllten Hohlräumen mit Tephroit, Richterit, Rhodonit und Granat vergesellschaftet, bildet der Manganophyll bis 1,5 cm grofse hexagonale, seitlich geriefte Krystalle und zeigt auf einer Basis aufsitzend kleinere, nach ∞P zwillingsartig verwachsene Krystalle. Die Winkel ähnlich wie beim Biotit auf Spaltblättchen nach 0P optisch einaxig, Doppelbrechung negativ, Pleochroismus und Absorption insofern vom Mangangehalte abhängig, als steigend mit ihm a wenig, b und c dagegen viel dunkler werden, bei den manganreichsten ist a rotbraun, b und c dunkelbraun (sonst farblos bis gelblichrot). Bei mittlerem Mangangehalte hann der Pleochroismus selbst fehlen. Zus. 1 für rotbraunen, Zus. 2 für dunkelbraunen Manganophyll.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MnO	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	F
1.	40,64	9,43	3,66	—	9,63	0,05	—	22,31	10,50	0,35	0,29	4,30	0,30
2.	36,42	12,64	3,80	0,70	17,13	—	0,20	14,73	8,78	0,38	0,40	4,60	0,33

Dazu in beiden Spuren von Ba, PbO.

2. *Manganhaltiger Chlorit von Harstigen*, von rötlicher Farbe, zusammen mit vorigem Mineral, von der Zus. 33,71 SiO_2, 13,80 Al_2O_3, 1,64 Fe_2O_3, 0,33 CaO, 2,28 MnO, 35,88 MgO, 13,11 H_2O, entsprechend der Penninformel von TSCHERMAK, $3(2H_2O, 3MgO, 2SiO_2) + 2(2H_2O, 2MgO, Al_2O_3, SiO_2)$. Die Krystalle bilden steile Rhomboëder (etwa $^5/_2$ R.) mit quergestreiften Flächen und Basis. Spaltblättchen im pol. L. nicht homogen, sondern mit zweiaxigen Partien, die nach 3 um 120° verschiedene Stellungen orientiert sind, also Drillingsverwachsungen darstellen in der Form des Pennins. Die erste Mittellinie steht nicht $\perp$ auf 0P, und die optische Axenebene weicht um 8° von der Seitenkante ab, daher triklin, optisch also zum Klinochlor gehörig. Wie dieser Manganpennin, so lassen sich überhaupt die Pennine als Drillingskomplexe von Klinochlorindividuen auffassen.

3. *Ganophyllit, ein Manganzeolith von Harstigen*, findet sich zusammen mit ged. Blei, Baryt, Rhodonit, zum Teil von Karyopilit, zum Teil von Calcit überzogen, von brauner Farbe, dem Schefferit von Langban nicht unähnlich, in bis 2,5 cm grofsen monoklinen kurzsäuligen Krystallen der Form ∞P, $P\infty$, 0P, $\infty P\infty$, $a:b:c = 0{,}413:1:1{,}831$ $\beta = 86° 31'$. Ebenso der optischen Axen $\perp$ zur Längsfläche. $2V = 23° 56'$ Si, $52'$ für Na. Pleochroismus stark, c = a gelbbraun, a = b, b = c farblos. D. 2,84; H. 4,0. In starken Säuren ll., nach dem Glühen unl. Mittel aus zwei Analysen: SiO_2 = 39,61; Al_2O_3 = 7,95; Fe_2O_3 = 0,90; MnO = 35,15; CaO = 1,13; MgO = 0,20; K_2O = 2,70; Na_2O = 2,18; H_2O = 9,79. Formel: $8SiO_2.Al_2O_3.7MnO.6H_2O$.

4. *Über Pyrophanit*, ein neues, dem Titaneisen entsprechendes Mineral der Zus. $MnTiO_3$ von Harstigen. Es findet sich zusammen mit Ganophyllit in Calcit in 0,15 mm dicken, tiefrot durchsichtigen Tafeln mit rhomboëdrisch-tetartoëdrischer Formentwickelung: 0R, —2R, $\infty P2$. $a:c = 1:1{,}369$. Rhomboëdrische Tetartoëdrie folgt aus der Lage der Ätzfiguren 0P; nach —2R spaltbar. D. 4,537; H. 5. Strich ockergelb ins Grünliche. Doppelbrechung stark. Zus.: SiO_2 = 1,58; TiO_2 = 50,49; MnO = 46,92; Fe_2O_3 = 1,16; Sb_2O_3 = 0,48. Sich hieran anschliefsende Erörterungen des Vfs. über die Formel des Titaneisens führen zu dem Resultate, dafs letzterem die Formel $FeTiO_3$ zukomme und die isomorphe Gruppe des Eisenglanz-Titaneisens in zwei Abteilungen zu zerlegen sei, die rhomboëdrische mit Chromoxyd, Korund, Eisenglanz und Titanoxyd und die rhomboëdrisch-tetartoëdrische mit Titaneisen, Pyrophanit und Katapleït.

5. *Über die Habitusveränderung der Rhodonitkrystalle bei der Umwandlung in Karyopilit.* Letzteres Mineral bildet feinfaserige Überzüge auf Rhodonit, Ganophyllit, Manganophyll, Granat, Calcit, Baryt, vor allem aber Pseudomorphosen nach Rhodonit, im Inneren zum Teil noch mit Rhodonitkernen, die von der äufseren Umgrenzung abweichen. Es ist daraus zu schliefsen, dafs die ursprünglichen Krystalle bei ihrer Umbildung in verschiedenen Richtungen verschieden stark angegriffen wurden. Ätzversuche mit HCl an Calcitcylindern lehrten erkennen, dafs es nicht von der Schnelligkeit der Lsg. an und für sich abhängt, ob der Calcit gleichmäfsig oder verschieden angegriffen wird, sondern von der Konzentration des betreffenden Lösungsmittels. Dieses, auf diese Pseudomorphose übertragen, läfst vermuten, dafs ihre Bildung durch relativ konzentrierte Ätzmittel u. ziemlich schnell bewirkt worden ist. (Geol. Fören. Stockholm **12**. 567; Jahrb. f. Mineral. 1892. 233—37. Ref. SCHEIBE.)

SAUER.

Garwood, *Über Ursprung und Bildungsweise der Konkretionen im dolomitischen Kalkstein von Durham.* Chemische Unterss. der sphäroidalen, radialfaserigen Konkretionen. die, bis 0.6 m im Durchmesser haltend, zu unregelmäfsigen Massen von 7—10 mm Dicke angehäuft sind (unverständlich! SAUER) u. der umgebenden Masse führen zu dem Schlusse, dafs die ersteren an Ort und Stelle durch Anhäufung von $CaCO_3$ und gewisser Attraktionscentra (Fossilreste) gebildet sind, wobei ein gewisser

Magnesiumgehalt günstig, ein Mehr als 30% $MgCO_3$ aber hinderlich wirkte. (Geol. Magaz. 1891. 433—40; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 266. Ref. BEHRENS.) SAUER.

A. Daubrée und **St. Meunier**, *Gediegen Eisen terrestren Ursprunges aus den Goldwäschereien von Beresowsk.* Zwei Geschiebe derselben, das eine 11,5, das andere 75 g schwer, mit Striemen u. krummblätteriger, der Oberfläche konformen Struktur, ohne WIDMANNSTÄTTEN'sche Figuren, ohne Nickel, dagegen mit geringem Platingehalt (0,1%). (C. r. **113**. 172—77; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 266—67. Ref. BEHRENS.) SAUER.

A. Issel, *Über die Lherzolithformation von Baldissero bei Canavese.* Vf. hat feststellen können, dafs die Olivingesteine und Serpentine bei Ivrea, welche schon von STRÜVER, COSSA u. a. beschrieben worden sind, und unreinen Magnesit, sogenannten *Baldisserit* in grofser Menge einschliefsen, Quarziten, Mergeln und Jaspisbänken mit Schwammnadeln und Radiolarien, also echten Sedimenten aufgelagert sind, deren Alter sich allerdings noch nicht genau angeben liefs. (Boll. R. Comit. Geol. d'It. **21**. 433—36.; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 253. Ref. DEECKE.) SAUER.

D. Pantanelli, *Eocäne Serpentintuffe von Emilia.* Aus Serpentin zusammengesetzte Konglomerate, Breccien und Sande, welche in ihrem Auftreten sich eng an die massigen Serpentin- und Olivingesteine des Appennins anschliefsen, kennt man schon länger. Hier weist nun Vf. darauf hin, dafs, da die mit diesen klastischen Ablagerungen gleichalterigen Radiolarien führenden Sedimente, besonders die Argilla scagliosa nicht unbedingt als Tiefseebildungen aufzufassen sind, man sich sehr wohl jene ersteren Bildungen als Tuffe deuten könne, deren Entstehung mit der Förderung und submarinen Erstarrung der Olivingesteine zusammenfalle. (Boll. R. Comit. Geol. d'It. **20**. 184—89.; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 253—54. Ref. DEECKE.) SAUER.

G. Freda und **J. Johnston Levis**, *Neue Trachytvorkommnisse aus Tunnelaufschlüssen bei Neapel.* Bei den grofsen unterirdischen Bauten für Wasserleitungen hat man an drei Stellen bisher unbekannte Trachytgänge aufgeschlossen. Der Tunnel der Drahtseilbahn Mt. Santo Vormero lieferte zahlreiche schwarze Schlacken. Die Trachyte gehören zum Sodalith-Augit-Trachyt mit Sodalithen von mehrere Millimeter Gröfse. (Den von FREDA vorgeschlagenen Nachweis des Sodalithes durch Behandeln des Dünnschliffes mit HNO_3 und $AgNO_3$ und Belichtung hält Ref. DEECKE mit Rücksicht auf etwas vorhandenen Apatit nicht für zulässig, offenbar ohne einen Vers. mit der betreffenden Reaktion gemacht zu haben. SAUER.) Der eine Trachyt von Mte. Santo ist feinkörnig und führt Mejonit und korrodierte Hornblende, sowie in einzelnen Flecken ein Mineral, das für Hausmannit erklärt wird (Anal. 1), das zweite ist ziemlich grobkörnig, fast granitisch u. durch grofse Sanidin- und Augiteinsprenglinge ausgezeichnet (Anal. 2). Der dritte von Rione Amedeo stammende Trachyt (Anal. 3) enthält reichlich Biotite, die schwarzen Schlacken endlich von S. Elmo sind krystallarm (besonders arm an Sanidin) und den Auswürflingen des Mte. Nuovo bei Baja ähnlich (Anal. 4):

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Na	Cl	Glühv.
1.	59,38	Spur	18,40	4,33	0,38	0,57	2,24	6,68	4,71	0,55	0,84	0,24
2.	58,18	0,25	18,20	4,63	0,27	0,68	2,47	6,93	4,52	0,58	0,89	—
3.	59,34	0,19	18,48	4,59	0,31	0,77	2,54	6,75	4,43	0,53	0,81	—
4.	59,65	—	17,82	4,46	—	0,61	2,35	7,29	5,21	0,57	0,88	—.

(Rendic. Accad. Napoli **3**. 38—46. und Boll. R. Comit. Geol. d'It. **20**. 132—37.; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 254—55. Ref. DEECKE.) SAUER.

A. Scacchi, *Über einen Einschluſs einer alten vulkanischen Gesteinsmasse in der Vesuvlava von 1872.* Es handelt sich um einen Block Eruptivbreccie vom Mte. Somma.

die durch die neue Erhitzung versintert und verglast wurde, u. in ihren Hohlräumen verschiedene jedenfalls durch Sublimation umgebildete Mineralien aufweist, wie Eisenglanz in Täfelchen, zum Teil in Zwillingen, Biotit, Anhydrit, Gips, Apatit, Anorthit und zwei neue Mineralien, die Belonesia und Cryptiolit genannt werden.

Belonesia ist tetragonal mit monoklinem Habitus (a : b = 1 : 1,0705) mit P, ∞P, ∞P∞ und nach seiner Erscheinung gipsähnlich, wahrscheinlich $MgMoO_4$.

Cryptiolit zeigt 2—3 mm lange, mit Apatit vergesellschaftete, glasglänzende, honiggelbe Krystalle, ist in kochender HCl löslich und wahrscheinlich ein fluorhaltiges Magnesia-Kalk-Phosphat — denn die Analyse ergab: P_2O_5 = 48,91; MgO = 33,58; Ca = 14,60; Verl. = 2,9 (? F.). Die Krystallform ist monoklin mit a : b : c = 1 : 1,8 : 0,601 (?). Beobachtet wurden 0P, ∞P∞, P, —P, —2P∞, D. 2,674, H. = Orthoklas. (Rendic. Accad. Napoli **2a**. [1.] 1—19; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 256—57. Ref. Deecke.) Sauer.

A. Scacchi, *Die staub- und haarförmigen Vulkanprodukte.* Mehrfache Beobachtungen des Vfs. am Vesuv, sowie jene Dutton's am Kilauea führen denselben mit bezug auf die Entstehung genannter Produkte, welche nach einer älteren Ansicht durch die gegenseitige Reibung gröfserer Auswürflinge bei ihrem Fluge durch die Luft hervorgebracht gedacht werden, zu der Vorstellung, dafs dieselben beim Entweichen der durch die Lavamasse aufsteigenden Gase entstanden seien. (Damit ist aber noch nicht die scharfeckig splitterige Form der feineren und feinsten Aschenteilchen erklärt, wie sie z. B. der in ungeheuren Mengen produzierten Krakatoaasche eigentümlich sich erwies. Ref. hat diese charakteristische Form daraus erklärt, dafs er die Ablösung der Lavateilchen von einander und ihre schnelle Abkühlung mit dem Vorgange der Glasthränenbildung vergleicht, bei welchem schon eine geringe gegenseitige Reibung genügen kann, um ein rapides Zerfallen in eckige Splitter herbeizuführen. Ref. Sauer. [Vgl. **87**. 129—25.]) — (Rendic. Accad. Napoli. **2**. 1—7; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 257—58. Ref. Deecke.) Sauer.

A. Harker und **I. E. Marr**, *Über den Shap-Granit und seine Kontaktbildungen.* Die im Gebiete von Shap Fell bei Kendal in Westmoreland zu Tage tretende Granitmasse ist Oligoklasgranitit, in seiner Umgebung treten auf Porphyre, die als Apophysen des Granitstockes gedeutet werden, ferner Glimmerporphyrite, die wahrscheinlich eine lamprophyrische Gangformation repräsentieren. Wirkungen der Kontaktmetamorphose in angrenzenden Silurkomplexen reichen bis zu einem Umkreis von 12—1300 m, werden aber erst gut in die Augen fallend bei einer Nähe von 600 m. Silurischer Kalkschiefer ist in Vesuvian-Granatgestein umgewandelt, in welchem die Granaten Doppelbrechung nach dem Dodekaedertypus aufweisen, Breccien von Kalkstein und silurischen Porphyren führen Wollastonit, Tremolit, Feldspat und Biotit. Überhaupt spielt hier wie anderwärts neugebildeter Biotit in dem Kontaktbereich eine Hauptrolle, so nicht blofs in Schiefern und Sandsteinen, sondern auch in den alten Porphyren, Porphyriten und Porphyrtuffen des Mittelsilures. Das mkr. Gefüge ist dabei zu einem körnig-krystallinen geworden mit Neubildung von Quarz und Feldspat. In Blasenräumen entstand grüne Hornblende. Andalusit fehlt unter den Kontaktmineralien. (Quart. Journ. Geol. Soc. **47**. 266—326; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 263. Ref. Behrens.) Sauer.

Hutchings, *Über veränderte Coniston-Schiefer von Shap.* (Vgl. Harker und Marr.) In den Fleckschiefern des Shap-Kontakt-Gebietes sollen überdies Grossular und Tremolit in grofser Menge auftreten (das wäre für die Fleckschiefer wohl neu. Sauer), bisweilen bestehen die Flecke aus Muscovit oder lassen an unfertigen Andalusit denken (was ist unfertiger Andalusit? Sauer). Interessant dürfte die Neubildung von Anatas als Kontaktmineral sein (damit sind nun alle drei Modifikationen

der TiO_2, Rutil, Anatas, Brookit, als Kontaktbildungen erwiesen. SAUER). (Geol. Mag. 1891. 459—63.; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 263—64. Ref. BEHRENS.) SAUER.

B. Hobson, *Über Eruptivgesteine der Insel Man.* Während der gröfsere Teil der Insel Man Silurgebiet ist, legen sich im Süden Carbonkomplexe (Kalk- und Kohlensandstein, Kohlenkalk), vielleicht kulmischen Alters an und in diesen wie im Silur setzen verschiedene Eruptivgesteine auf: Mikrogranit, der das angrenzende Silur glimmerschieferähnlich gemacht hat, Augitporphyrit, stockförmig, von Tuffen, Breccien und Konglomeraten begleitet, den Kern eines Eruptivzentrums bildend, Melaphyr, dem Gestein von ARTHUR's Seat bei Edinburgh ähnlich, Porphyrit (vielleicht Pikritp.) und Olivinbasalt. (Quart. Journ. Geol. Soc. **47**. 432—50.; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 264. Ref. BEHRENS.) SAUER.

Bonney und **Mc. Mahon**, *Über krystalline Gesteine des Lizardgebietes.* Es handelt sich um Gliederung von granitischen und dioritischen sowie von Olivingesteinen. Parallelstruktur wird hervorgebracht in allen Gruppen, zum Teil durch sekundäre Pressung, zum Teil durch ursprüngliche parallele Anordnung der Mineralkomponenten. Für einen Teil der Hornblendegesteine wird die Entstehung aus Tuffen für zulässig erachtet. Die Serpentine sind entstanden aus den verschiedensten Olivingesteinen, aus Peridotit, Dunit, Lherzolith und Olivingabbro. (Quart. Journ. Geol. Soc. **47**. 464—97.; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 264—65. Ref. BEHRENS.) SAUER.

F. Rutley, *Über einige Melaphyre und Felsite von Caradoc.* Die Mehrzahl der untersuchten Melaphyre hatte Mandelsteinstruktur, daneben fanden sich auch Tuffe (SW. vom Caer Caradoc) und grobkörniger Diabas am Little Caradoc. Mehrere Mandelsteine werden als ursprüngliches Glas gedeutet, dafs durch langes Glühen u. Einw. heifser Dämpfe entglast wurde. (Mikrolithisch und allotriomorph-körnig? Das zu wissen, wäre wesentlich. SAUER.) Interessant sind die Felsitporphyre von Caradoc Coppice, die noch perlitische Struktur erkennen lassen, merkwürdigerweise aber dieselbe — im Gegensatz zu den Resten dieser Struktur in anderen Porphyren nach Erfahrungen von Ref. SAUER — hauptsächlich zwischen gekreuzten Nikols erkennbar zeigen. Das interessanteste Porphyrgestein des Gebietes dürfte aber ein Porphyrmandelstein sein, dessen mit Quarz gefüllte Hohlräume fluidale Anordnung zeigen. (Ein Analogon zu der seltenen Mandelsteinausbildung an effusivem Quarzporphyr finden wir in Baden im Schwarzwalde südöstlich von Lahr. SAUER.) (Quart. Journ. Geol. Soc. **47**. 534—43.; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 265. Ref. BEHRENS.) SAUER.

R. Lacroix, *Über Leucitgesteine von Trapezunt.* Die diesem Alter nach nicht ganz sicheren, vielleicht noch prätertiären Gesteine sind Leucittephrite und olivinführende Leucitite. Der Oligoklas ersterer ist in Christianit umgewandelt. (Im Referat BEHRENS steht dahinter in Klammer Anorthit. Diese Synonymie ist unverständlich, zumal es im Referate weiter heifst: Die Doppelbrechung ist für Christianit dieselbe wie für triklinen Feldspat etc. Bekanntlich wird aber auch Phillipsit mit Christianit bezeichnet und diesen, nicht aber Anorthit, hat der Vf. offenbar als Umwandlungsprodukt des Plagioklas beschrieben. SAUER.) (Bull. Soc. Géol. de France **19**. 732—40.; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 266—67. Ref. BEHRENS.) SAUER.

W. A. Obrutschew, *Geologische Untersuchung des Gebirgslandes von Olekma-Witim und seiner Goldlagerstätten.* Der „Witim, ein Nebenfluss der Lena, durchschneidet ein nordöstlich streichendes, abradiertes archäisches Gebirge, an welches sich in SO. ein paläozoisches Faltengebirge mit WNW. streichenden Ketten anschliefst, aus metamorphen Schiefern, Kalksteinen, Quarziten u. Sandsteinen besteht u. offenbar das Ursprungsgebiet des in den hier verbreiteten jüngeren Alluvionen vorkommenden Goldes ist. An älteren Aufschüttungsmassen unterscheidet der Vf. hier noch präglaciale Schotter und eluviale Seifen, ältere Moräne, interglaciale Schotter und

Torf, jüngere Moräne. (Isw. d. ostsib. Abtl. d. ks. r. geogr. Ges. **22**. 1—74. Irkutsk 1891; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 278—79. Ref. KALKOWSKY.) SAUER.

G. H. Williams, *Petrographie und Struktur des Piedmontplateaus in Maryland.* Das Gebiet zerfällt in eine östliche Hälfte mit hochkrystallinen Gesteinen und eine westliche aus zum Teil halbkrystallinen Sedimentschichten aufgebaut. Letztere Komplexe bestehen aus verschiedensten Phylliten mit Chlorit- und Ottrelithschiefern, Sand- u. Kalksteinen u. chloritischen Kalkschiefern, sowie untergeordneten Diabasen. In der hochkrystallinen, westlichen Hälfte hat man auszuscheiden Muscovit- u. zwei glimmerige Gneifse, denen Konglomeratlager eingeschaltet sind (also wie im sächsischen Erzgebirge. SAUER), krystalline Kalksteine, Dolomite und Quarzitschiefer. Ein von West nach Ost verlaufender Durchschnitt zeigt fächerförmigen Aufbau. Die östlichen viel älteren Gesteine müssen zur Zeit der Ablagerung der westlichen Komplexe schon stark verändert gewesen sein, später wurden diese letzteren dann disloziert, damit verändert und an die ältere Masse herangeschoben. So erklärt sich die einheitliche Tektonik und doch der scharfe Schnitt im Habitus beider Gebiete. (Bull. Geol. Soc. Am. **2**. 301—22.; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 283—84. Ref. MÜGGE.) SAUER.

W. Lindgren und **W. H. Melville**, *Sodalithsyenit aus Montana. Nachtrag.* Die Notiz giebt die Korrektur eines Druckfehlers in einer Analyse, die in unserem Ref. (**93**. I. 1087) nicht reproduziert ist. (Am. J. Science. SILLIMAN [3.] **46**. 76. 1/7. Washington.) NIES.

W. S. Bayley, *Magneteisenreiche Aktinolithschiefer vom Mesabé-Iron-Range im nordöstlichen Minnesota.* Die Verquickung amphibolischer Mineralien mit Magneteisen ist über ein grofses Territorium in den Vereinigten Staaten nachgewiesen, wobei freilich je nach der persönlichen Auffassung der Autoren die Hornblende sehr verschiedene Namen erhielt. In den speziell vom Vf. untersuchten Gesteinen bildet das Magneteisen 50—90% der Gesamtmasse, welcher Wechsel des Gehaltes auch in den unten reproduzierten Analysen (Nr. 1 und 2) des Gesteins zum Ausdruck kommt. Das Magneteisen ist in der Form von Körnern sehr verschiedener Gröfse beigemengt, oft mit einzelnen deutlich erkennbaren Krystallflächen versehen. Die Hornblende bildet grofse, an sich farblose Individuen, die aber so mit Magneteisenkörnern durchspickt sind, dafs nur durch die Gleichzeitigkeit des Aufblitzens im reflektierten Lichte die Einheit der Individuen sich erkennen läfst. Meist lassen sich zwei um 124° gegeneinander geneigte Spaltungsrichtungen unterscheiden, mitunter nur eine, die etwa um 14° gegen die Auslöschungsrichtung geneigt ist. Die starke Doppelbrechung ist negativ. Eine zweite Hornblendevarietät unterscheidet sich von dieser nur durch einen Stich ins Grüne, vielleicht auch durch eine noch etwas stärkere Doppelbrechung. Aus der Analyse Nr. 1 wird versucht, die Zus. der Hornblende dadurch zu berechnen, dafs dem Magneteisen fast alles Fe_2O_3, das MnO und die Hälfte der MgO, sowie so viel FeO zugesprochen wird, als zur Formel Fe_3O_4 gehört. Wenn ferner die P_2O_5 mit entsprechendem Kalke als Apatit zum Abzug kommt, resultiert die unter Nr. 3 gegebene Zus. der Hornblende, die am besten zu Aktinolith pafst, abgesehen von einem etwas zu hohen Gehalt an SiO_2. Noch wird auf die Armut des Magneteisens an Titan aufmerksam gemacht. Die Analysen wurden von W. H. MELVILLE ausgeführt:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	P_2O_5	Summe
1.	12,35	0,12	0,10	58,68	21,34	1,22	1,91	4,08	0,25	100,24
2.	1,16	—	1,81	69,08	27,10	0,33	0,53	0,25	0,06	100,32
3.	71,63	—	0,58	0,92	5,80	—	9,40	11,60	—	99,93.

In Nr. 1 Spur von Na_2O. (Am. J. Science. SILLIMAN [3.] **46**. 176—80. 1/9.) NIES.

A. F. Stahl, *Das Petroleum von Persien.* Das Hochplateau von Iran ist tertiären Ablagerungen von beträchtlicher Mächtigkeit bedeckt. Längs der sowohl als im Inneren treten vielfach Petroleumspuren zu Tage, doch haben die von einer englischen Gesellschaft angestellten Bohrversuche keine glänzenden tate ergeben. Vf. hat bei Senman, auf dem Wege von Teheran nach Kevir (Salzwüste) eine ergiebige Petroleumquelle entdeckt. Senman liegt in buchtartigen Depression, umgeben auf der einen Seite von Gebirgszügen älterer mentgesteine (Jura und Lias), auf der anderen Seite von mächtigen tertiären und Kalkkonglomeratbänken. Die Petroleumquelle befindet sich hinter einem der aus Mergel- und Gipsspatschichten besteht, die einen Luftsattel bilden. In Mitte des Faltenbruchs treten antiklinal Kalkmergel und darunter blauer zu Tage. Aus diesen entströmen salzige Schwefelquellen und unter diesen das leum. Ein etwa 6 m tiefer Schacht lieferte täglich 40—50 Gallonen Öl von brauner, im auffallenden Licht grüner Farbe. Dasselbe scheint bei ca. destillieren, verbreitet aber einen penetranten Geruch, dessen Ursache wahrsch in einem ziemlich beträchtlichen Schwefelgehalt zu suchen ist. Es läßt sich klären und nur schlecht durch H_2SO_4 entfärben, auch besitzt es einen beträchtl Paraffingehalt. — In der Nähe fand Vf. auch Ölquellen im Gebirge. Es daher, daß die Hebung der Gebirge über das Niveau des tertiären Meeres erst Bildung des Öles erfolgte. Vf. glaubt jedenfalls, daß Persien reich an Petroleum (Chem.-Ztg. **17**. 1409—10. 27/9.) Mühlau

E. E. Howell, *Meteorit von Cross Roads, Wilson County, Nordcarolina. einer Abbildung.* Der Stein ist nur 2,5 zu 5 zu 6,2 cm groß und wiegt 157 g. der Beschaffenheit der Schmelzrinde glaubt der Vf., darauf schließen zu können, einige Stückchen des Meteoriten absprangen, ehe er die Erde erreichte, und sein ursprüngliches Gewicht auf 200 g. Der Stein, ein Chondrit von einer fiel am 24/5. 1892 an der genannten Lokalität und schlug 10—12 cm tief in Rasenboden ein; auch soll das Gras in der Nähe versengt gewesen sein. Geräusch beim Falle soll bis zu 30 km Entfernung gehört worden sein. Science. Silliman [3.] **46**. 67. 1/7. [13/6.] Washington.)

Technische Chemie.

G. Kassner, *Der technische und wirtschaftliche Wert der Erdalkali-o-Pl* (Schluß v. S. 742.) B. Industrien und Gewerbe, in denen die o-Plu indirekt, entweder nach einer gewissen Vorbehandlung oder in meinschaft mit chemischen Agenzien zur Verwendung kommen, welchen in den meisten Fällen eine Regenerierung der o-Pl nicht bloß ausführbar, sondern für die Ökonomie des Prozesses geboten ist. 1. Industrie technisch verwertbarer Gase, technische winnung von O und CO_2. Ca_2PbO_4 wird nach G. Kassner mit Hilfe der haltigen Ofengase, nach Peitz mit Hilfe von reiner CO_2 zur kontinuierlichen Ex des O aus der Atmosphäre benutzt (vgl. S. 741). Als Nebenprodukt des P entsteht reine CO_2. — 2. Bleicherei, Färberei, Druckerei. Hier dient zur Regenerierung des als Bleichmittel verwendeten Ferricyankaliums:

$$1.\ K_6Fe_2Cy_{12} + 2KOH = O + 2K_4FeCy_6 + H_2O,$$
$$2.\ 2K_4FeCy_6 + Ca_2PbO_4 + CO_2 = K_6Fe_2Cy_{12} + K_2CO_3 + 2CaCO_3 + Pb$$

Der aus Ca_2PbO_4 bei der Regenerierung des $K_6Fe_2Cy_{12}$ entstandene unl. Schl ($2CaCO_3 + PbCO_3$) wird bekanntlich durch Glühen an der Luft wieder in Ca_2 umgewandelt. Das bei der Regenerierung des Bleichbades (2) entstehende K

wird durch ein zweites Mol. Ca_2PbO_4 in KOH verwandelt, so daſs sich ein weiterer Zusatz von KOH erübrigt:

$$2K_6Fe_2Cy_{12} + 2K_2CO_3 + 2H_2O + Ca_2PbO_4 = 2K_6Fe_2Cy_{12} + 4KOH + PbO_2 + 2CaCO_3.$$

Zur Umwandlung des K_4FeCy_6 in $K_6Fe_2Cy_{12}$ mittels Ca_2PbO_4 dient eine Batterie, wie sie CHANCE zur Regenerierung des S bei der Leblancsoda verwendet. Die nach dem Gegenstromprinzip durchgepreſsten, gewaschenen Rauchgase werden, weil sie unter Druck stehen, rasch von CO_2 befreit und bewirken eine systematische Regenerierung des Bleichsalzes. — 3. Industrie chemischer Präparate. Hier läſst sich Ca_2PbO_4 vorteilhaft verwenden: a. Zur Darst. von PbO_2 als Hauptprodukt und von kaustischen Alkalien als Nebenprodukte:

$$Ca_2PbO_4 + 2Na_2CO_3 + 2H_2O = 4NaOH + 2CaCO_3 + PbO_2.$$

PbO_2 wird durch Schlämmen abgeschieden und darauf mit verd. HNO_3 gewaschen. — b. Zur Darst. von PbO_2 und l. Salzen der Erdalkalien. Die o-Plumbate werden hierbei einfach mit verd. Säuren zers. — c. Zur Darst. von PbO_2 u. Hydraten der Erdalkalien. — d. Zu energischen Oxydationsprozessen. Zur Zers. des Ca_2PbO_4 dient verd. H_2SO_4, weil dadurch unl. Sulfate von Pb und Ca entstehen, welche die zu oxydierenden Fll. nicht verunreinigen und durch Sd. mit Na_2CO_3-Lsg. leicht in Carbonate umgewandelt werden können. — e. Zur Abscheidung des Fe in Al-, Zn-, Cu-Salzen etc. $FeSO_4$ wird glatt in basisches Ferrisulfat übergeführt und bis auf Spuren ausgeschieden beim Kochen; der Rest des Fe wird nach dem Ansäuern durch K_4FeCy_6 entfernt. — f. Zur Raffination von A. Das unter d und e zur Verwendung gelangende Gemisch von PbO_2 und $CaSO_4$ kann in statu nascendi zur Wegnahme von Fuselölen im A. dienen. Man filtriert den mit H_2SO_4 angesäuerten verd. A. durch eine lange Schicht von Ca_2PbO_4, das sich in PbO_2 und $CaSO_4$ zers. Beim weiteren Passieren durch Ca_2PbO_4 verliert sich die Säure vollständig, und der A. nimmt alkal. Rk. an. Die Oxydationsprodukte der Fuselöle, Baldriansäure etc., werden gebunden. (Dtsch. Chem.-Ztg. 8. 306—7.) HEFELMANN.

Alfred H. Bucherer, *Zur Kenntnis des Aluminiumverfahrens der Gegenwart.* Die Darst. von Al durch Elektrolyse von Al_2O_3, welche in geschm. Kryolith gelöst ist, besitzt vor allen früheren Verff. groſse Vorzüge. DEVILLE erfand dieses Verf. 1859, überwand jedoch die technischen Schwierigkeiten der Darst. im Groſsen nicht, was erst neuerdings durch die Entw. der Dynamomaschinen geschah. Als Anoden werden cylindrisch geformte Elektroden aus reiner Kohle verwendet, und Al_2O_3 wird als solche zu dem geschm. Kryolithbade gesetzt. Letzteres wird durch die Wärme, die der Strom infolge des Widerstandes im Bade erzeugt, im Schm. erhalten. Vf. ist nicht der Ansicht, daſs die primäre Wirkung des Stromes in der Zers. der Al_2O_3 bestehe. Eine Feststellung der relativen Geschwindigkeiten der Ionen ist bei einem geschm. Kryolithbade wohl ausgeschlossen, und eine Bestimmung des betr. Elektrolyten aus den Bildungswärmen der elektrochemischen Äquivalente liefert oft Resultate, die der praktischen Erfahrung direkt widersprechen. Im vorliegenden Falle wären die Bildungswärmen elektrochemischer Äquivalente von Na_2O, Al_2O_3, Al_2F_6 u. NaF zu berücksichtigen. Nach früheren Verss. Vfs. wären die aus den Bildungswärmen elektrochemischer Äquivalente bestimmten, zur Elektrolyse als Minimum erforderlichen elektromotorischen Kräfte von Na_2O, Al_2O_3, Al_2F_6 und NaF 2,1, 2,8, 3,4 u. 4,5. Hiernach bestände die primäre Einw. der Elektrolyse in der Freisetzung von O und Na, und letzteres wirkte dann sekundär auf Al_2F_6 unter Freimachen von Al, so daſs als Endprodd. Al und O auftreten würden bei der Elektrolyse. O verbindet sich dann mit C der Anode zu CO u. CO_2. In der Praxis bemerkt man eine Ansammlung von Na im Elektrolysiergefäſs und erfährt, welche Rolle die Ggw. von mehr oder weniger Al_2F_6 spielt. Hat man nämlich ein geschm. Bad, in dem NaF

und Al_2F_6 in dem Verhältnis wie beim Kryolith (6 NaF auf 1 Al_2F_6) zugegen sind, und erreicht die Stromdichte eine gewisse Größe, so sammelt sich Na an, weil die Abscheidung des Na so schnell geht, daſs nicht mehr genug Al_2F_6 in seinem Bereich ist, um äquivalente Al-Mengen abzuscheiden. Fügt man überschüssiges Al_2F_6 hinzu, so vermindert sich die Ansammlung des Na oder hört ganz auf. Ein reines Kryolithbad liefert nur $^2/_3$ von dem Gewicht des Al, das man nach der Zahl der Ampère u. der Zeit erwarten müſste, während man bei Zuschuſs von Al_2F_6 fast die theoretische Ausbeute erzielt. Diese Erscheinungen werden nicht durch die Annahme erklärt, daſs Al_2O_3 der primäre Elektrolyt sei.

Bei dem MINET'schen Verf. tritt an die Stelle des Kryolithbades eine Mischung von Al_2F_6 und NaCl. Vf. fand, daſs sich Al_2F_6 nicht mit geschm. NaCl löst, so daſs Al u. Cl in Freiheit gesetzt werden. Primär wird NaCl zers.; Cl entweicht, während Na auf Al_2F_6 unter Bildung von NaF das Al frei macht. Nimmt man auf 1 Al_2F_6 nun 6 NaCl, so bildet sich durch die Stromwirkung $Na_6Al_2F_{12}$. Setzt man darauf Al_2O_3 zu, so hat man genau die Verhältnisse wie beim Hall- oder Héroultverf., arbeitet aber unökonomischer, da geschm. NaCl die Kohlefütterung der Elektrolysiergefäſse bald völlig unbrauchbar macht. (Z. angew. Ch. 1893. 515—17.) HEFELMANN.

R. L. Packard, *Aluminium.* (Forts. von S. 628.) In Europa werden etwa 45%, im Amerika 25—30% der Gesamtproduktion an Aluminium als Zuschlag für Eisen- und Stahlgieſserei benutzt in Mengen von 0,10—0,15% des Eisens oder Stahls. Die Art der Zufügung des Aluminiums zum Guſs wird vom Vf. nach fremden Quellen eingehend beschrieben. Über die zahlreichen Patente, die die *Lötung* von Aluminium, sowie die Herstellung verschiedener Legierungen betreffen, giebt der Vf. Bericht und schlieſst eine Statistik des Konsums und der Einfuhr von Aluminium für die Vereinigten Staaten von 1870 bis 1891 an. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 276—82. Mai.) BODL.

Wm. L. Dudley, *Die elektrolytische Abscheidung des Iridiums, eine Methode, die Zusammensetzung eines für elektrometallurgische Zwecke dienenden Bades konstant zu erhalten ohne Benutzung einer (löslichen) Anode.* Um die Zus. eines Bades, aus welchem für technische Zwecke Gegenstände elektrolytisch mit Iridium überzogen werden sollen, konstant zu erhalten, wurde eine Kohleanode angewandt und diese mit einem leinenen Beutel umgeben, in welchem sich Iridiumhydroxyd befand. Anoden aus Iridium l. sich nicht, und deshalb konnten dieselben für den erstrebten Zweck keine Verwendung finden. Als Elektrolyt dienten Lgg. von Iridichlorid, Ammoniumiridichlorid oder Ammoniumiridisulfat. (Am. Ass. for the Adv. of Science Madison Meeting. August; J. Amer. Chem. Soc. **15**. 274—76.) BODLÄNDER.

Glinzer, *Härtungsmethoden von Bausteinen, insbesondere das Fluatieren.* In Frankreich, wo man Grobkalke, und in England, wo man vielfach Dolomite als Bausteine verwendet, trat das Bedürfnis der Konservierung der Bausteine und des Schutzes derselben gegen Rauchgasschädigungen durch die ausgedehnte Industrie früher hervor als in Deutschland. EBELMANN schlug für englische Bausteine Kieselsäureäther als Härtungsmittel vor, dessen Darst. im Groſsen jedoch scheiterte. Als das schädliche Agens der Industrierauchgase ist vor allem SO_2 zu betrachten. Zwei aus franz. Kalksteinen hergestellte Kolossalfiguren auf der Brookbrücke in Hamburg, die den von Dampfern sehr belebten Zollkanal überspannt, waren schon nach $2^1/_2$ Jahren mit einer Kruste von $CaSO_4$ und Ruſs überzogen. Neben atmosphärischen Einflüssen chemischer Natur kommen für Beständigkeit der Baumaterialien noch Temperaturextreme in Frage, welche eine Lockerung des Zusammenhanges bewirken. Eine völlige Unangreifbarkeit der Oberfläche des Materials durch Einw. chemischer Mittel wurde bisher nur durch Verschluſs der Poren bei porösem Kalkstein erzielt. Bei anderen Materialien birgt der Porenverschluſs die Gefahr des Abblätterns durch Frostwirkung in sich. So hat sich bei französischen Kalksteinen die Behandlung mit

Wasserglas, das „Silikatisieren", oft nicht bewährt. Für technische Zwecke erweist sich der einfache Auftrag eines Lacküberzugs als unwirksam, verwendbar dagegen ist die Tränkung poröser Steine mit Fll., wie Teer, Kautschuklsg., holzessigsaurem Fe u. s. w. Wegen der völligen Farben- u. Kornveränderung jedoch sind auch diese Mittel unannehmbar für die Architektur. Bestreichen von Sandstein mit h. Leinöl schützt in unserem Klima unvollkommen u. nur auf wenige Jahre, Behandlung von Kalkstein und CaO-haltigem Sandstein mit Wasserglas bewirkt vollkommenen Porenschluſs und die Bildung von durch Regen auswaschbaren Prodd. neben dem unl. Ca-Silikat. Ähnlich wirkt das Auftragen von gel. Al-, Ca- und Ba-Salzen. KEIM trägt auf die mit $Ba(OH)_2$-Lsg. getränkte Steinoberfläche successive die Lsgg. von $MgSO_4$, Kaliwasserglas und endlich H_2SiF_6. Vf. erzielte mit h. $BaCl_2$-Lsg. und Wasserglas auch im Laufe eines harten Winters gute Erfolge. Weit besser wirkt das Auftragen einer alkohol. K-Fettseifenlsg. u. Al-Acetatlsg. nach dem Verf. von HARTMANN und HAUERS. Das Korn der Bausteine wird nicht verändert, die Oberfläche wird W. abweisend und zugleich bedeutend härter.

L. KESSLER, ein Schüler von DUMAS, hat 1884 ein Verf., Fluatieren genannt, begründet, das auf der Umsetzung von Metallsilicofluoriden mit Kalkstein beruht. Die Verbb. $MgSiF_6 + 6H_2O$, $Al_2Si_3F_{18}$, sowie insbesondere das Doppelfluat: $MgZnSi_{12} + 12H_2O$ machen die Oberfläche der weichen, zum Teil äuſserst porösen französischen Kalksteine widerstandsfähig, hart und unl. in W. wie in Säuren:

$$3CaCO_3 + MgSiF_6 = 3CaF_2 + MgCO_3 + SiO_2 + 2CO_2;$$
$$9CaCO_3 + Al_2Si_3F_{18} = 9CaF_2 + Al_2Si_3O_9 + 9CO_2.$$

Der Porenschluſs ist selbst beim Fluatieren bis zur äuſsersten Härte nicht vollständig, die Farbe wird kaum geändert, und der Übergang der Oberfläche in den kryst. Zustand verschönt nur das Aussehen. Die Zug- u. Druckfestigkeit der Kalksteine nehmen beim Fluatieren sowohl für den nassen wie auch für den trockenen Zustand um das 3—4fache, bezw. 1—2fache zu, so daſs fluatierte Steine für Zwecke verwendbar werden, denen die ursprünglichen Steine nicht dienen konnten. Sandsteine mit anderem als CaO-haltigem Bindemittel werden zuerst mit „Arantfluat", d. i. Natronwasserglas, und dann mit $Al_2Si_3F_{18}$ getränkt und erhalten dadurch eine höhere Naſsfestigkeit und bedeutend geringere Abnutzbarkeit. Die Prüfung der KESSLER'schen Verff. für die Härtung von Bausteinen ergab Vf. die günstigsten Erfolge; die weiteren von KESSLER für die Konservierung von Gips und Cement vorgeschlagenen Härtungs- und Färbungsverff. hat Vf. noch nicht abschlieſsend untersucht. (Z. angew. Ch. 1893. 533—34. [28/6.*] Hamburg.) HEFELMANN.

W. E. Stone und **Clinton Dickson**, *Die Eigenschaften von Traubenzuckersirupen.* Es werden die Analysen von 11 im Handel vorkommenden Sorten von Traubenzuckersirup mitgeteilt. Die durchschnittlichen Ergebnisse waren:

D.	W. %	Asche %	SO_3 %	Reduktionsvermögen direkt	nach d. Inversion
1,401	23,2	0,96	0,0216	37,46	43,93

Drehungsvermögen direkt	nach der Inversion	nach der Gärung
+91,37°	+84,07°	+11,30°.

(J. Anal. and Appl. Chem. 7. 317—21. Juni. Purdue Univ.) BODLÄNDER.

Francesco Ravizza, *Einwirkung von Calciumsulfit und Kaliumdisulfit auf die alkoholische Gärung.* Es handelt sich dabei um die Prüfung zweier entgegengesetzter Ansichten. CZEPPEL hat einen sehr weitgehenden Einfluſs kleiner Mengen von Calciumsulfit auf die Gärung beobachtet, CHIAROMONTE hat dagegen gefunden, daſs dieser mäſsigende Einfluſs fast Null ist. Nach dem Resultate seiner Verss. schlieſst

sich Vf. der Ansicht von CHIAROMONTE an. Das K-Disulfit zeigte sich aktiver, das Ca-Sulfit und wird wahrscheinlich Verwendung finden können, um die Gä zu mäſsigen, und um schwache Weine gegen die Sommerwärme widerstandsfähig zu machen und bei der Versendung auf weite Entfernungen zu schützen. (Sperim. agric. ital. **24**. 593—609. Juni.) SACHSE

H. Will, *Die Krankheiten des Bieres.* Vf. faſst in seiner Mitteilung die maligen Kenntnisse über die wichtigsten Krankheiten des Bieres, deren Erscheinung form und Ursachen nach den in der Fachlitteratur zerstreuten Arbeiten und eigenen Erfahrungen zusammen. Zunächst werden die Trübungen durch Abscheid organischer Körper besprochen. Hierzu gehören die Trübungen durch Tröpfe von Hopfenharz, die Stärke- u. Kleistertrübungen, sowie die Eiweiſstrübungen. zweite Kategorie von Krankheiten des Bieres ist durch Organismen verursacht. Formen, in welchen diese auftritt, sind geringe Haltbarkeit, Neigung zur Bild von Hefebodensatz, Trübung, Geschmacksveränderung, unangenehmer Geruch, Änd der Farbe u. Fadenziehen. Die Organismen, welche unangenehme Veränderungen Biere verursachen können, sind hauptsächlich gewisse Hefearten (wilde Hefe, My derma, einige Torulaarten und Bakterien. Vf. bespricht diese Organismen und durch sie hervorgerufenen Erscheinungen. (Z. ges. Brauw. **16**. 333—35. 15/9. bis 345. 22/9.) SACHSE

Jos. Pokorny, *Über die Bildung von Azofarbstoffen auf den tierischen Fa* Vf. hat gefunden, daſs Seide und Wolle aus wss. Lsgg. Amine aufzunehmen mögen, wenn dieselben in freiem Zustande und in feiner Verteilung sich befind Naphtylamin z. B. wird in A. gelöst, die Lsg. in W. gegossen u. die Wolle in d Emulsion liegen gelassen und am anderen Tage gut ausgerungen. Durch ein sieren durch ein angesäuertes Bad von Natriumnitrit entwickeln sich Azofarbst indem offenbar die gebildete Diazoverbindung sich mit dem freien Naphty kopuliert. α-Naphtylamin giebt Braun, β-Naphtylamin Rot-Orange. Die Farben seifenecht. Die Fixierung der Amine ist nur eine mechanische, durch Waschen sie wieder entfernt.

Ebenso absorbieren die tierischen Fasern Diazoverbb., und zwar so kräftig, dieselben durch Waschen mit kaltem W. nicht entfernt werden können. Die können dann auf der Faser mit Phenolen oder Naphtolen etc. kombiniert werd

Nach dem Bericht von **Paul Werner** über dieses Verf. haben nur die α-Naphtylamin erzeugten Farben praktisches Interesse. Das Gewebe nimmt nur die in Lsg. gegangene Base, sondern auch einen Theil der suspendierten Base indem offenbar nach Aufnahme der gelösten Anteile neue Anteile der suspendi Base in Lsg. gehen. Das Verf. hat den Nachteil, im groſsen etwas ungleichm Färbungen zu geben. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1893. 282—87. Aug.-Sept. MUHL

Jos. Pokorny, *Über die Einwirkung des Lichtes auf die mit Naphtylamin parierten tierischen Fasern.* Die nach dem beschriebenen (s. vorst. Ref.) Verf präparierten Gewebe färben sich im Sonnenlicht dunkler. Man erhält so α-Naphtylamin braune, mit β-Naphtylamin orange Muster auf weiſsem Grunde. Passieren der exponierten Gewebe durch angesäuerte Nitritlsg. werden die b teten Stellen dunkler als das übrige Gewebe. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 1893. Aug.-Sept. [26/7.*].) MUHL

Ferd. Fischer, *Mischgas und Generatorgas.* (Vergl. **92**. I. 252.) Kürzlich Vf. eine schlechtes Gas liefernde Anlage für Mischgas untersucht, bei der überm Wasserdampf zugeführt worden war. — Für die Vergasung von C kommen folg Reaktionen in Frage:

	Wärmetönung	Brennwert der erhalt. Gase
1. $C + O_2 = CO_2$	17 000	0
2. $C + O = CO$	29 000	68 000
3. $C + CO_2 = 2CO$ . . .	—39 000	136 000
4. $C + H_2O = CO + H_2$.	—39 400	136 400
(Wasserdampf von 20°) . .	—28 000	125 600
5. $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$	—39 800	136 800
(Wasserdampf von 20°) . .	—28 200	125 200.

Je unvollkommener die Generatorgasbildung ist, um so mehr nähert sie die Rkk. der Gleichung 1, bei vollkommener Generatorgasbildung (2) erhalten die Gase infolge der frei werdenden 29 000 W. E. eine Temperatur von 1500°. Wo man Gas von so hoher Temperatur nicht verwenden kann, benutzt man thunlich diese Wärme, soweit angängig, zur Gasbildung nach 3, 4 oder 5, welche Rkk. eine Hitze von 1000°, entsprechend 19 000 W. E. erfordern, so daſs nur 10 000 W. E. verwertbar bleiben. Bei Einführung von Wasserdampf kann man demnach für je dreimal C + O einmal Gleichung 4 oder 5 einsetzen:

$$4C + 3O + H_2O = 4CO + H_2.$$
$$4C + 3O + 2H_2O = CO_2 + 3CO + 2H_2$$

Nach Gleichung 3 und 4 sind auf 100 cbm Luft 18 kg Wasserdampf, nach 2 und 5 sind 36 kg Wasserdampf erforderlich; wird mehr Wasserdampf zugeführt, so wird Wärme weggeführt, die Temperatur im Generator herabgesetzt und deshalb schlechtes Mischgas erzeugt. Im allgemeinen liefert Mischgas eine höhere (85 : 70) Ausnutzung als einfaches Generatorgas. — Der schlechtes Mischgas liefernde Apparat, den Vf. untersuchte, hatte von den sonst gebräuchlichen eine abweichende Form. Der Kohlenraum erweitert sich nach oben bis zum Gasabzug; ein Eisenring hält den ringförmigen Gassammelraum von den durch Fülltrichter eingeführten Kohlen frei. Erhitzung der Decke wird durch diese Anordnung vermieden, der Wärmeverlust also vermindert. Das Gas enthielt 15% CO_2 u. hatte sich etwa zu gleichen Teilen nach den Gleichungen 1, 2 und 5 gebildet:

$$3C + 3O + 2H_2O = 2CO_2 + CO + 2H_2O.$$

1 cbm Gas hatte nur einen Brennwert von 1092 W. E., weil die Temperatur im Generator durch übermäſsigen Wasserdampf derart erniedrigt wurde, daſs sie für die Rk. 4 nicht ausreichte.

Die Verwendung von CO_2 stellt sich ebenso wie diejenige von fl. W. Man kann auf 4 (C + O) nur 1 CO_2 verwenden (vergl. 3 und 5) und erhält 84% Ausnutzung. Siemens verwendet CO_2-haltige Verbrennungsgase und führt mit 22,3 cbm CO_2 ca. 90 cbm N ein. Die Erhitzung von 90 cbm N auf 1000° erfordert aber 27 000 W. E., d. h. über die Hälfte der verfügbaren Wärme, so daſs man im günstigsten Falle nur 78% Ausnutzung erzielt. Da ferner nur H-haltige Gase leicht brennen, so kann nach Ansicht Vfs. für die Darst. von Mischgas, zumal bei Maschinenbetrieb, nur die Miteinführung von Wasserdampf in Frage kommen. Theoretische und praktische Erwägungen führen Vf. zu dem Schlusse, daſs die Einführung von Verbrennungsgasen in die Gaserzeuger in jeder Beziehung eine Verschlechterung bedeutet, da das Kreisen der groſsen N-Mengen stets mit groſsen Wärmeverlusten verbunden sein muſs. — Die Regenerierung der Hohofengase nach J. v. Ehrenwerth stellt sich etwas günstiger als die Verwendung der Verbrennungsgase, da jene bereits viel CO enthalten, Vf. glaubt aber, daſs es vorteilhafter sei, die Hohofengase zu verbrennen u. damit das verwendete Luftdampfgemisch auf 500° oder mehr zu erhitzen, um ein zur Erzielung hoher Temperaturen oder als Kraftgas vorteilhaft verwendbares Gas zu erzeugen.

TRILLICH hatte behauptet, daſs eine Unters. von Mischgas mit dem vom Vf. früher (**87**. 282) beschriebenen Apparat mindestens zwei Stunden dauere. Vf. zeigt, daſs man eine bis auf $^1/_5$% genaue Analyse in ca. $^1/_2$ Stunde mit seinem verbesserten Apparat (Fig. 96) ausführen kann. Der Schlauchansatz *a* wird jetzt seitlich an das Absorptionsgefäſs *A* angeschmolzen, damit der Zünder *g* mitten durch die untere Verschraubung hindurchgeführt werden kann. Die Glashähne müssen exakt eingeschliffen sein, und der obere Teil von *A* muſs die Form der Nebenfigur besitzen, damit sich bei *c*, der Abzweigung des zum Meſsrohr *M* führenden Hahnrohres kein Tropfen halten kann, der die Hähne und *M* verunreinigen würde. Zum Glühendmachen des Zünders *g* verwendet Vf. zwei gute Kohle-Zink-Salmiakelemente oder fünf Trockenelemente, wodurch die Spirale genügend lange glüht, ohne abzuschmelzen.

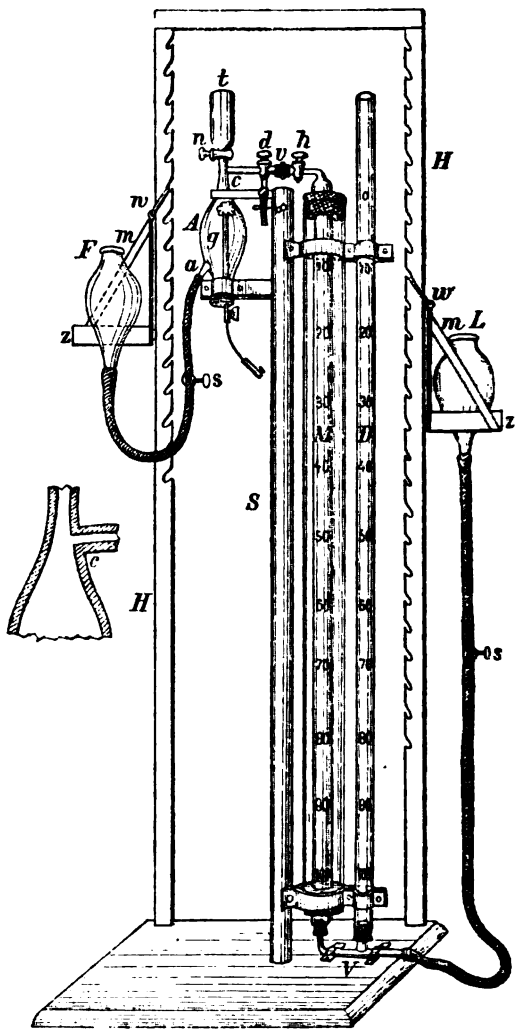


Fig. 96.

Ausführung: Man zieht Zünder *g* nach unten, füllt die Rohre *A*, *M*, *D* durch Heben von *F* u. *L* mit Hg, schlieſst die drei Glashähne, so daſs das Schlauchende des Dreiweghahnes *d* mit W. oder Hg gefüllt ist, steckt das eine ausgezogene Ende der Glaskugel mit der Gasprobe hinein, bricht die Spitze innerhalb des Schlauches ab, taucht das andere Ende in ein kleines Becherglas mit W. oder Hg, bricht auch hier die Spitze ab, dreht Hahn *R* so, daſs die Verb. mit *A* hergestellt ist, und saugt das Gas durch Senken von *F* nach *A*. Nun dreht man *d* u. *h* um 90° und treibt durch Heben von *F* und Senken von *L* 45—50 ccm Gas in das Meſsrohr *M*. Ein etwaiger Gasrest in *A* wird nach Schlieſsen von *h* durch *d* u. angehängten Schlauch in eine Sammelflasche gedrückt. Nun wird die Gasprobe in *M* gemessen, durch *t* nach *A* 0,5 ccm KOH-Lösung gelassen, *n* geschlossen, das Gas von *M* nach *A* übergeführt, nach der Bindung der CO_2 (ca. 2 Minuten) wieder nach *M*, wobei man die KOH-Lsg. nur bis zu einer Marke direkt vor *d* steigen läſst. Nach der CO_2-Bestimmung prüft man eventuell auf O mit Pyrogallol und reinigt dann *A* bis *d* durch vier- bis fünfmaliges Eingieſsen von 10—20 ccm W., Senken von *F*, dann Heben von *F*, so

daſs die Fl. durch *d* abfliefst. — Zur Verbrennung von H, KW-stoff und CO läſst man durch *n* ca. 60 ccm Luft nach *A* treten, schliefst *n*, senkt *L*, hebt *F*, öffnet *d* und *h*, so daſs die Luft nach *M* übertritt, bis das Gesamtvolum ca. 100 ccm beträgt; *h* wird geschlossen, dann wird abgelesen u. der etwaige Luftrest aus *A* durch Heben von *F* entfernt. Dann schliefst man *n* und stellt *d* und *h* so, daſs beim Heben von *L* und Senken von *F* das Gas nach *A* tritt. Sobald die Pt-Spirale von *g* über das Hg hinausragt, schliefst man den Strom, so daſs die Spirale eben rot glüht, u. treibt rasch den Rest des Gases ein. Der Vorsicht wegen drückt man das Gas noch einmal nach *M*, bis das Hg eben die Spirale berührt, sofort nach *A* zurück, löst die Stromverb., zieht *g* zurück, drückt das Gas nach *M* und liest ab. Nun absorbiert man mit 0,5 ccm KOH-Lsg. CO_2 in *A*, darauf mit 0,3 ccm (1 : 3) Pyrogallollsg. den O. Zur Beschleunigung der Absorption läſst man ca. 2 Minuten lang von *M* nach *A* Hg übertreten, dessen herunterfallende Tropfen Gas und Fl. fortwährend mischen. Das Gas wird nach der CO_2- und O-Absorption in *M* gemessen. — Berührt man den weiten Wassermantel von *M* nicht während der Analyse, u. bleibt die Zimmerwärme gleich, so ändert das Gas die Temperatur während des Vers. nicht nennenswert. Stellt man vor jeder Ablesung (mit Loupe) das Hg in *M* und *D* gleich hoch, so ist für technische Zwecke eine Korrektion entbehrlich. — Den Apparat liefert W. Apel in Göttingen. (Z. angew. Ch. 1893. 506—13. Göttingen.) Hefelmann.

B. Lach, *Die Feuergefährlichkeit der Ceresinfabrikation.* (Schluſs.) (Vgl. S. 743.) Nach dem Abpressen des Wachses kommt es zuweilen selbst in Zeiten, in welchen nicht gearbeitet wird, zu Bränden. Vf. findet dafür die Ursachen in der Selbstentzündung der mit Wachs getränkten Putzlappen und Preſstücher sowohl, als ganz besonders in der der Preſskohlenrückstände. Solche Rückstände sollen nicht warm in Haufen geschüttet, nicht zu hoch geschichtet und öfter nachgesehen, bezw. umgeschaufelt werden, um die Entzündung zu verhindern. Der feuergefährlichste Teil der Arbeit ist die Extraktion der Rückstände mit Benzin. Sorgfältigste Fernhaltung jeden Feuers, sorgfältigste Isolierung des Extraktionsgebäudes sowohl von den übrigen Räumen, als besonders von den Reservoiren ist hier geboten. Die Deckel und Wandungen der Extrakteure sollen von Schmiedeeisen sein, da Guſseisen leicht springen dann, die Extrakteure etc. sollen mit sehr feinen Manometern und Ventilen versehen sein. Die Galerie über den Extrakteuren soll für den Notfall zwei Ausgänge besitzen. Die Beleuchtung des Raumes sei elektrisch, beim Verstemmen und Klopfen an den Apparaten arbeite man mit gröſster Vorsicht, um Funkenbildung zu verhüten. Trotz aller dieser Maſsregeln treten doch noch Brände ein, so daſs Vf. die Frage aufwirft, ob Benzindämpfe unter Umständen ohne Berührung mit der Feuerquelle sich selbst entzünden können. Vf. ist geneigt, einer Wechselwirkung von Benzindampf, Luftsauerstoff, Wasserdampf, Sonnenlicht und der Rückstände der Ceresin- und Blutlaugensalzfabrikation die Schuld an solchen Bränden zuzuschieben. (Chem.-Ztg. **17**. 1360. 20/9.) Fromm.

J. v. Schröder u. J. Päſsler, *Finden während des Gerbprozesses Hautzersetzungen statt?* Über diese Frage lag bisher nur ein einziger Vers. von A. Muntz vor, bei dem sich ein Blöſsenverlust von 8,6% ergab. Zu dem Vers. dienten zwei Stückchen Rindsblöſse, welche 5 Wochen in den Farben und 11 Monate lang in den Gruben gegerbt wurden. Gegen diesen Vers. wenden Vf. vor allen Dingen ein, daſs er mit einer viel zu kleinen Blöſsenmenge ausgeführt wurde. Vff. führten einen Roſsledergerbeversuch in gröſserem Maſsstabe durch. Eine Partie von 32 Stück Buenos-Ayres-Roſshäuten wurde in der Freiberger Lehrgerberei am 3. März 1892 in Arbeit genommen, in die Weiche gebracht u. blieb darin bis zum 10. März, während welcher Zeit man die Häute einmal 20 Minuten im Walkfaſs walkte und danach das alte Weichwasser durch frisches ersetzte. Hierauf kamen die Häute vom 10.—16. März

in den Arsenikäscher, wurden dann noch gehaart und nach dem Spülen auf weitere 6 Tage in einen Weifskalknachäscher gebracht. Aus dem Weifskalke wurden die Häute gespült, zur Entfernung der Unterhaut geschoren, 2 Tage gewässert u. 1 Tag lang mit Taubendünger bei 25° gebeizt. Nach der Beize wurden die Häute im Walkfafs bei zu- und ablaufendem W. gewalkt, geglättet, geputzt und mit W. nochmals einige Minuten gewalkt; dann wurden die Häute auf einige Zeit in reines W. geworfen und 2 Stunden über den Bock gehängt; dann wurde das Blöfsengewicht bestimmt, und am 1. April wurden die Häute in die erste Farbe eingezogen. Eine der Häute wurde gewogen und in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte wurde sofort untersucht, während die andere Hälfte mit der ganzen Partie gegerbt und zur Bestimmung des Rendements und zur Analyse des Leders verwendet wurde. — Zur ersten Farbe wurde zunächst gebrauchte Fichtenbrühe von 0,60° Bé. verwendet. Am ersten Tage wurden die Häute mehrmals getrieben, am folgenden Tage wurde auf 100 kg Weifsgewicht 10 kg frische Fichtenlohe zugesetzt, so dafs die Brühenstärke in maximo 0,80—0,85° Bé. betrug. Am 6. April kam die Partie in die zweite Farbe mit der doppelten Menge Fichtenlohe und verblieb darin bis zum 12. April; in der dritten (Fichtenlohe-) Farbe verblieben die Häute bis zum 18. April und in der vierten bis zum 24. April. Die vierte Farbe bestand aus Fichtenlohe u. Quebrachoholzbrühe und zeigte 1,50—1,60° Bé. Nach der vierten Farbe kam die Partie mit der halben Versuchshaut 6 Wochen in ein Versenk mit Fichtenlohe und Quebrachoholzbrühe von 2° Bé. Darauf kam die Versuchshaut noch auf 4 Wochen in ein zweites Versenk mit Fichtenlohe und Quebrachoholz, worauf sie in der ersten Hälfte des Juli getrocknet wurde. — 100 Teile nasser Blöfse (Weifsgewicht) ergaben 26,78 Teile lufttrockener Blöfse u. 22,17 Teile Blöfsen-Trockensubstanz. 100 Gewichtsteile Blöfse lieferten nach der Gerbung 46,61 Gewichtsteile lufttrockenes Leder oder 38,33 Gewichtsteile wasserfreies Leder. Die Unters. der Blöfse und des daraus hergestellten Leders ergab folgende Resultate:

	Organ. Hautsubstanz	N
In 100 Teilen Blöfse sind enthalten	21,54	3,83
In dem aus dieser Blöfse erhaltenen Leder sind enthalten .	21,90	3,89

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs bei der ausgeführten Gerbung des Rofsleders während des eigentlichen Gerbeprozesses, in den Farben und Versenken, keine wesentliche Zers. der Blöfsensubstanz eingetreten ist. Der geringe Zuwachs von 1,52% der ursprünglichen N-Menge ist auf unvermeidliche Versuchsfehler zurückzuführen. — Über die Art und Menge der von der Blöfse bei der Lederbildung aufgenommenen Stoffe giebt folgende Tabelle Aufschlufs:

	In 100 Tln. Blöfsen-Trocken-substanz	In 172,9 Tln. Leder-Trocken-substanz	Bei der Lederbildung von der Blöfse aufgenommen (+) oder abgegeben (—).
Fett	1,10	1,44	+ 0,34
Mineralstoffe.	1,73	0,78	— 0,95
Durch W. auswaschbare Gerbstoffe .	—	6,17	+ 6,17
Durch W. auswaschbare Nichtgerbstoffe	—	2,58	+ 2,58
Organ. fettfreie Hautsubstanz . . .	97,17	98,79	+ 1,62
Gerbstoff in der reinen Ledersubstanz	—	63,14	+63,14
	100,00	172,90	
N	17,29	17,57	+ 0,28
Zucker als Dextrose berechnet . . .	—	0,19	+ 0,19

Bei der Gerbung erleiden also nur die Mineralstoffe eine Abnahme. Auf 100 Tle. fettfreier Hautsubstanz sind bei der beschriebenen Gärung 70,2 Tle. Gerbstoff aufgenommen worden; eine Sättigung mit Gerbstoff war noch nicht erreicht, da die Blöfse nach den früheren Verss. der Vff. etwa die gleiche Gewichtsmenge an Gerbstoff zu absorbieren vermag. Der Kern, die Seiten- und Halsteile waren als die dünneren Hautteile stärker durchgegerbt, als der Spiegel.

Auf den Rofsblöfse-Gerbevers. liefsen Vff. einen Kalbsblöfse-Gerbeversuch folgen, bei dem sich ein N-Verlust von 0,10% u. ein Hautsubstanzverlust von 0,55% ergab. Jedenfalls lehrte auch dieser Versuch wieder, dafs in der Oberledergerberei während des eigentlichen Gerbeprozesses eine irgend bedeutende Zers. der Hautsubstanz nicht stattfindet. In der Praxis können also nur sehr unwesentliche Verluste an Hautmaterial eintreten. (Schlufs folgt.) (Dingl. Pol. J. **289**. 137—41. 210—12. Tharand. Chem. Lab. d. Forstakademie.) Hefelmann.

J. v. Schröder und **J. Päfsler**, *Finden während des Gerbeprozesses Hautzersetzungen statt?* (Schlufs v. vorst. Ref.) Nachdem Vff. die beiden Gerbeverss. mit Oberleder ausgeführt hatten, führten sie auch noch einen solchen mit Sohlleder durch, welcher in der Hauptsache ebenso angelegt war, wie die beschriebenen Oberledergerbeverss. Hierbei konnte die Einw. einer wesentlich längeren Gerbedauer auf die Hautsubstanz studiert werden. — Von einer kleinen Partie trockener Buenos-Ayres-Häute, die im März 1892 in der Lehrgerberei in Freiberg zu Sohlleder eingearbeitet wurden, nahmen Vff., als die Blöfsen fertig waren, eine Haut zum Vers. Die eine Hälfte dieser Haut wurde untersucht, die andere Hälfte kam mit der Partie zur Gerbung und wurde erst nach vollendeter Gerbung analysiert. — Am 23/3. 1892 kamen die trockenen rohen Häute in die Weiche und verblieben darin bis 2/4., vom 3. bis 6/4. in die Schwitze, wurden dann enthaart, gewässert, geschoren, gespült, geputzt, wieder gespült, gewässert, abtropfen gelassen, worauf dann das Blöfsengewicht festgestellt wurde. Am 12/4. wurden die Blöfsen in die erste Schwellfarbe eingezogen und verblieben darin bis zum 14/4.; in der zweiten und dritten Farbe blieben die Felle je vier Tage, in der vierten sogar fünf Tage. Die Zusammensetzung der vier Schwellfarben war etwa folgende:

	I	II	III	IV
Gerbende Stoffe	0,057	0,113	0,170	0,226
Organische Nichtgerbstoffe	0,229	0,458	0,686	0,916
Gesamtsäure (als Essigsäure)	0,116	0,231	0,347	0,463
Brühenstärke in Graden Bé.	0,25	0,43	0,65	0,86

Am 28/4. kamen die Häute aus der mit Fichtenlohe versetzten fünften Schwellfarbe in ein Versenk, das aus reiner Sauerlohe, 40 kg Eichenlohe u. 40 kg Fichtenlohe hergestellt war, und verblieben darin 13 Tage. Hierauf folgte der erste Satz vom 11. Mai bis 16. Sept. — also 18 Wochen und 3 Tage — und danach der zweite und letzte Satz vom 17. Sept. bis 1. Febr., also 19 Wochen und 3 Tage. Der erste Satz bestand aus 66 kg Eichenlohe und 147 kg Fichtenlohe, die mit Sauerbrühe abgetränkt wurden. Zum zweiten Satz wurden 100 kg Eichenlohe 60 kg Fichtenlohe und 20 kg Valonen verwendet, zu deren Abtränkung 400 l Sauerbrühe von 1° Bé. dienten, in der 30 kg Mitrowitzer Eichenholzextrakt gel. wurden. Die Abtränkbrühe zeigte 3—3,5° Bé. Die fertigen Leder wurden am 1. Februar gezogen, die halbe Versuchshaut zum Trocknen aufgehängt, genau gewogen und darauf untersucht. — 100 Gewichtsteile Blöfse ergaben 58,66% lufttrocknes und 52,45% absolut trockenes Leder nach der Gerbung. Vor der Gerbung enthielt die Haut 28,84% Hauttrockensubstanz.

	Organ. Hautsubstanz	N
In 100 Tln. Blöfse waren vorhanden	28,67%	5,12%
In dem aus 100 Tln. Blöfse erhaltenen Leder . . .	27,59%	4,93%
Differenz	1,08%	0,19%.

Bei dem Sohlledergerbevers. ist demnach die Differenz gröfser als bei den beiden Oberledergerbeverss., immerhin ist sie keine beträchtliche. Berechnet man aus allen drei Gerbeverss., wieviel organische fettfreie Hautsubstanz in dem aus 100 Teilen organischer fettfreier Hautsubstanz hervorgegangenen Leder wieder gefunden worden sind, so ergiebt sich folgende Übersicht:

	Organ. fettfreie Hautsubst. in dem aus 100 Tln. organ. fettfreier Hautsubstanz gebildeten Leder.	Differenz in Prozenten der ursprünglichen Hautsubstanz.	Gerbedauer.
1. Rofsleder	101,67	+1,67	100 Tage
2. Kalbleder	96,96	—3,04	77 „
3. Sohlleder	96,23	—3,77	322 „
4. Mittel für Rofs- u. Kalbleder	99,32	—0,68	—

Hieraus geht zur Genüge hervor, dafs bei dem regelmäfsigen Gange des Gerbeprozesses gröfsere Verluste durch Zers. der Hautsubstanz nicht entstehen, dafs dagegen geringe Zerss. regelmäfsig vor sich gehen. Bei saurer, länger andauernder Gerbung, wie in der Sohlledergerberei, treten Verluste an Hautsubstanz ein, welche für die Praxis in Betracht kommen können.

Der Unterschied in der Durchgerbung der einzelnen Teile der Sohllederhaut war ziemlich bedeutend. Die Bauch- und Seitenteile waren am besten durchgegerbt, während der Croupon am wenigsten Gerbstoff aufgenommen hatte; die Halsteile endlich kamen hinsichtlich ihrer Durchgerbung dem Durchschnittsdurchgerbungsgrade des ganzen Leders gleich. Berechnet man dagegen, wie es in der Praxis allgemein geschieht, das Lederrendement auf das Weifsgewicht, so ergiebt sich das umgekehrte Resultat, indem dabei der Croupon das höchste, und die Bauch- und Seitenteile das niedrigste Ledergewicht ergeben. Der Grund hiervon liegt darin, dafs der am schlechtesten durchgerbte Croupon im Blöfsenzustande den geringsten Wassergehalt hatte. Bei den auf Weifsgewicht bezogenen Lederrendements ist der Wassergehalt der Blöfse das Ausschlag gebende Moment, u. dieser ist überaus schwankend sowohl bei der Blöfse wie auch beim Leder. Die bisher übliche Lederrendementsberechnung führt nach dem Angeführten zu falschen Resultaten. Unzweifelhaft läfst sich aus der allerdings weit mühevolleren Analyse das Lederrendement annähernd berechnen, und die Analyse liefert eine weit sicherere und richtigere Grundlage zur Beurteilung der Durchgerbung u. des Gerbeeffektes als die üblichen Blöfsen- u. Lederwägungen. (Dingl. Pol. J. **289**. 229—34. Tharand. Chem. Lab. d. Forstakademie.) Hefelm.

Patente.

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, *Darstellung der Disulfitverbindungen von Methylenamidophenolen.* An Stelle der im Hauptpatent Nr. 68 707 verwendeten Amidophenole können auch o-Amidophenol, m-Amido-p-kresol u. das Amido-m-xylenol, ($OH : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) durch Alkalilauge mit Formaldehyd kondensiert und aus den entstehenden Methylenverbb. mittels Alkalidisulfitlsg. die entsprechenden Disulfitverbb., $R—N{=}CH_2.HSO_3Na$, gewonnen werden. Diese zeichnen

sich durch ihre hervorragende reduzierende Kraft aus. Sämtliche Disulfitverbb. können auch direkt durch Kondensation der Amidophenole mit den oxymethylensulfosauren Salzen (aus gleichen Molekülen Formaldehyd und Disulfitlsg. der Alkalien und alkal. Erden gewonnen) erhalten werden:

$$C_6H_4<^{OH}_{NH_2} + OCH_2.HSO_3Na = H_2O + C_6H_4<^{OH}_{N=CH_2.HSO_3Na}$$

(Patentbl. **14**. 933. DRP. 70 541. 28/12. 92.; Zus.-Pat. zu 68 707. 19/8. 92. — C. **93**. II. 552.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Kresotinsäureacetylamidophenylestern*. An Stelle des im Hauptpatente Nr. 62 533 verwendeten Salicylsäurenitrophenylesters werden die entsprechenden Nitrophenylester der o-Kresotinsäure, ($CH_3 : OH : COOH = 1 : 2 : 3$), m-Kresotinsäure, ($CH_3 : OH : COOH = 1 : 3 : 4$) und p-Kresotinsäure, ($CH_3 : OH : COOH = 1 : 4 : 5$), reduziert und die gebildeten Amidophenylester acetyliert; oder es werden an Stelle von Salicylsäure im Verf. des I. Zusatzpatentes 69 289 die Kresotinsäuren unter Benutzung der durch die Patente Nr. 38 973 und 43 713 geschützten Verf. mit Acetyl-p-amidophenol kondensiert. Der o-Kresotinsäure-p-acetylamidophenylester krystallisiert in atlasglänzenden, weifsen Blättchen vom F. 181°, die m-Verb. in seideglänzenden Nadeln vom F. 198° und die p-Verb. in Blättchen vom F. 167°. Sie besitzen die hervorragenden Eigenschaften des Salols, ohne indessen im Organismus toxische Erscheinungen hervorzurufen. (Patentbl. **14**. 933. DRP. 70 714. 5/3. 92.; II. Zus.-Pat. zu 62 533. 11/4. 91. — C. **92**. II. 855 und I. Zus.-Pat. zu 69 289. — C. **93**. II. 600.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Phenoläthern mittels Aluminiumchlorids*. Aus aromatischen Phenoläthern vom Typus des Anisols, Guajakols etc. konnte man bislang nach drei verschiedenen Methoden die freien Phenole gewinnen: 1. durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, 2. in der Kalischmelze, 3. durch Erhitzen auf hohe Temperaturen (300—400°).

Es wurde nun gefunden, dafs sich das gleiche Ziel in weit einfacherer und billigerer Weise erreichen läfst, indem man die Phenoläther mit wasserfreiem Aluminiumchlorid erhitzt. Unter Entweichen von Halogenalkyl bilden sich zunächst Aluminiumdoppelverbb., welche beim Zersetzen mit W. die freien Phenole liefern.

Die Rk. kann auch in der Weise ausgeführt werden, dafs man dem Phenoläther ein indifferentes Lösungsmittel, wie Xylol etc. zufügt.

Die so erhaltenen, teils unbekannten Phenole sollen zur Herstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten, sowie in der Photographie als Entwickler Anwendung finden. (Patentbl. **14**. 933. DRP. 70 718. 5/6. 92.)

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cie., Winkel, Rheingau, *Darstellung von Laktylderivaten des Methylanilins, Äthylanilins, p-Anisidins und p-Phenetidins*. Die Basen werden mit Milchsäureestern, Milchsäureanhydrid oder mit Laktid, oder die milchsauren Salze der Basen werden auf eine Temperatur zwischen 130—180° erhitzt; die erhaltenen Schmelzen werden nach eventueller Entfernung von unveränderter Base mittels Wasserdampfes mit Tierkohle gereinigt. Die Laktylderivate sind krystallisierende Verbb., in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und zeichnen sich durch hervorragende antipyretische Eigenschaften aus. (Patentbl. **14**. 882. DRP. 70 250. 24/5. 92.)

F. von Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von Polyisoeugenol*. Isoeugenol wird mit geringen Mengen von Kondensationsmitteln (wie Mineralsäuren, anorganischen oder organischen Säurechloriden etc.) erhitzt. Man erhält einen Krystallkuchen von Polyisoeugenol, welches durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt wird. Es bildet farblose, geruch- und geschmacklose Nadeln vom F. 178° und soll zur Herstellung von Arzneimitteln und Farbstoffen dienen. (Patentbl. **14**. 882. DRP. 70 274. 17/5. 91.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von aromatischen Piperazindisulfoderivaten*. Die für die Gewinnung von Piperazin zu verwendenden Disulfopiperazide von der allgemeinen Formel:

$$RSO_2.N<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>N.SO_2R;$$

wobei R einen Kohlenwasserstoffrest, z. B.: (C_6H_5, $C_6H_4.CH_3$ oder $C_{10}H_7$) bedeutet, werden erhalten durch Einw. von Äthylenchlorid oder -bromid auf aromatische Sulfonamide (z. B. Benzolsulfonamid) im Verhältnis von 1 zu 1 Mol. bei Ggw. von Alkali.

Man kann auch in der Weise verfahren, daſs man zunächst entweder a. durch Einw. von 1 Mol. Äthylenchlorid (-bromid) auf 2 Mol. eines aromatischen Sulfonamids (z. B. Benzolsulfonamid) oder b. durch Einw. von 1 Mol. Äthylendiamin auf 2 Mol. eines aromatischen Sulfochlorids (z. B. Benzolsulfochlorid) bei Gegenwart von Alkali aromatisch substituierte Äthylendisulfondiamide (z. B. Dibenzoldisulfonäthylendiamid), $C_6H_5SO_2.NH.CH_2.CH_2.NH.SO_2C_6H_5$, herstellt und auf diese 1 Mol. Äthylenchlorid (-bromid) einwirken läſst. Das Dibenzoldisulfonäthylendiamid l. sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus schon durch schwache Säuren gefällt. Das Dibenzolsulfonpiperazid ist ein in fast allen Lösungsmitteln swl. Pulver. (Patentbl. **14**. 851. DRP. 70 055. 6/10. 91.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Darstellung von Piperazin*. Aus Dibenzol-, Di-o-toluol, Di-p-toluol-, Dixylol-, Di-α-naphtalin- oder Di-β-naphtalindisulfonpiperazid, welche Körper nach dem Verfahren des Patents Nr. 70 055 erhalten werden, wird durch W. oder Mineralsäuren bei erhöhter Temperatur (event. im Autoklaven) das Piperazin abgespalten; neben diesem entsteht der betreffende Kohlenwasserstoff (bezw. Sulfosäuren desselben) bei Anwendung von starker Schwefelsäure. (Patentbl. **14**. 852. DRP. 70 056. 6/10. 91.)

H. Noerdlinger, Bockenheim bei Frankfurt a. M., *Desinfektion*. Die wasserlöslichen, desinfizierenden, schweren Prodd. der trockenen Dest. werden mit leichteren Ölen vermengt, so daſs ein Gemisch entsteht, das spezifisch leichter als die zu desinfizierende Fl. (Jauchen, Fabrikabwässer u. dgl.) ist. Überschichtet man letztere mit dem Gemisch, so findet ein allmähliches Herauslösen und Herabsinken desinfizierender Fl. statt, infolge dessen eine innige Vermischung und somit gründliche Desinfektion bewirkt wird. (Patentbl. **14**. 969. DRP. 70 578. 22/9. 91.)

F. v. Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von substituierten Salolen*. Die Salicylsäureester von o-, m- und p-Chlor-o- und p-Brom- u. Jodphenol, v- und as-Dichlor-, Dibrom- und Dijodphenol, Trichlor-, Tribrom- und Trijodphenol werden durch Erhitzen der substituierten Phenole mit Salicylsäure bei Ggw. der in den Patenten Nr. 38 973 und 43 713 genannten wasserentziehenden Mittel oder bei Ggw. von Phosgen oder Thionylchlorid erhalten. Die neuen Verbb. sind farblos, l. in A., unl. in W. und zeichnen sich vor dem Salol durch stärkere therapeutische Wirkung aus. (Patentbl. **14**. 933. DRP. 70 519. 14/9. 92.)

M. v. Nencki, Bern, u. **F. v. Heyden Nachfolger**, Radebeul bei Dresden, *Darstellung von Xylenolsalol*. Salicylsäure u. Xylenol werden mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Sulfurylchlorid, sauren Alkalisulfaten nach den Verff. der Patente Nr. 38 973 u. Nr. 43 713 erhitzt. Die Xylenolsalole gleichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz den bekannten Salolen und dienen wie diese Arzneistoffe besonders zur innerlichen Desinfektion. (Patentbl. **14**. 933. DRP. 70 487. 14/9. 92. — V. Zus.-Pat. zu 38 973. 23/4. 86.; C. **87**. 738 u. IV. Zus.-Pat. zu 68 111; C. **93**. II. 128.)

P. Fritsch, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Acetolsalicylsäureester*. Irgend ein salicylsaures Salz wird mit Monohalogenaceton mit oder ohne Lösungsmittel erhitzt:

$$CH_3.COCH_2.Cl + C_6H_4{<}^{COONa}_{OH} = C_6H_4{<}^{COOCH_2.CO.CH_3}_{OH} + NaCl.$$

Das Salicylacetol krystallisiert in langen, wolligen Nadeln vom F. 71°; es ist unl. in kaltem, swl. in heiſsem W., ll. in warmem A., in Ä., Schwefelkohlenstoff, Chlf., Bzl. Es wird auſserordentlich leicht verseift. Es soll in der Medizin Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 851. DRP. 70 054. 9/9. 92.)

Schluſs der Redaktion: den 17. Okt. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 19. 8. November.

Organische Chemie.

J. Kondakow, *Über die Synthesen bei Einwirkung von Chlorzink.* Wird über Na destilliertes oder unter W. aufbewahrtes „gemischtes" Amylen (F. 25—29°) bei gewöhnlicher Temperatur mit $ZnCl_2$ im zugeschm. Rohre aufbewahrt, so bilden sich dünne, nadelförmige Krystalle, und zwar mit letzterem Material reichlicher. Der fl. Röhreninhalt ist Isopropyläthylen und Diamylen. Die Krystalle sind äufserst zerfl. und zeigen den Geruch des Amylalkohols; die Analyse giebt Zahlen zwischen $C_5H_8.2ZnCl_2$ und $C_5H_8.2ZnCl_2.H_2O$, doch hält Vf. erstere Zus. für wahrscheinlicher. Mit W. geben die Krystalle *Dimethyläthylcarbinol* (sind also aus unsymmetrischem Methyläthyläthylen entstanden), mit HCl das Chlorür des letzteren. Die Krystalle zers. sich bei etwa 40°, weshalb obiges Verf. bei 100° nur Diamylen und Isopropyläthylen giebt. Dieselben Verss. werden im einzelnen wiederholt mit *Trimethyläthylen, symm. Methyläthylen, Isopropyläthylen, Isobutylen* u. a. KW-stoffen der Äthylenreihe. Es erweist sich, dafs Trimethyläthylen und Isobutylen noch leichter als das unsymmetrische Methyläthyläthylen obige krystall. Verb. bilden, welche sich hier auch im äufseren Habitus von jener unterscheiden. Die Krystalle aus Isobutylen sind nicht analysiert; sie geben mit W. *Trimethyläthylcarbinol*, mit gasförmiger HCl *tertiäres Butylchlorid.* Im allgemeinen sind nur diejenigen KW-stoffe der Äthylenreihe zur Bildung besagter $ZnCl_2$-Doppelverb. befähigt, die bei einer doppelten Bindung ein tertiäres C-Atom besitzen, und weisen sie, wenn sie solche Verbb. eingehen, erhöhte Reaktionsfähigkeit auf. Die Bildung der obigen tertiären A. beruht auf dem Ersatz des $ZnCl_2$ durch H_2O. Die Frage, welche Verbb. den Vermittler für die Synthesen bei Ggw. von $ZnCl_2$ bilden, beschäftigt Vf. weiter. (Forts. folgt.) (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 345—63. 6/5. Warschau. Lab. f. med. Chemie.) WIHTOL.

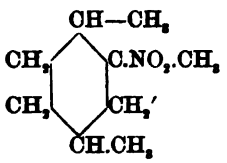
Subkow, *Bemerkung über eines der Dekanaphtene* (α). (Mitgeteilt von W. MARKOWNIKOW.) Die zwischen 165° und 175° sd. Anteile der kaukasischen Naphta werden behufs Auffindung etwaiger Isomeren von der Zus. $C_{10}H_{20}$ in 10 Fraktionen, entsprechend den Intervallen von je 2°, geteilt. Die D. wächst mit dem K., anfangs allmählich, bis 172°. Für die Fraktion 172—176° bleibt D. konstant, woraus auf einen homogenen Körper in dieser Periode zu schliefsen. Der zwischen 162—164° übergehende KW-stoff ist identisch mit dem bekannten *Dekanaphten.* Die Fraktion 168—170° bildet ein KW-stoff $C_{10}H_{20}$. Das Chlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, sd. bei 206—209°, D^0_0. 0,9335, D^{20}_0. 0,9186. Beim Einleiten von Cl in den auf W. schwimmenden KW-stoff werden die Chloride $C_{10}H_{18}Cl_2$ und $C_{10}H_{17}Cl_3$ erhalten. Beim Erwärmen des Monochlorids bei Gegenwart von Eisessig auf 210° wird neben den *Naphtylenen* ein Essigester erhalten, dessen K. 224—230°, D^0_0. 0,9269. Der entsprechende *Dekanaphtenalkohol* sd. gegen 215°, D^0_0. 0,8856. Das Naphtylen gab Fraktion 159—162°, D^0_0. 0,8116 und 162—165°, D^0_0. 0,8175. (Das isomere Menthen sd. bei 167—169°, D^0_0. 0,8226.) Das aus dem Gemenge der Bromide erhaltene Terpen war nicht rein. (Z. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 382—85. 13/5. Moskau. Univ.-Lab.) WIHTOL.

W. Rudewicz, *Untersuchung des β-Dekanaphtens aus kaukasischer Naphta.* Vf. will den KW-stoff $C_{10}H_{18}$ aus dem Naphta-Naphten erhalten und verarbeitet

Dekanaphten mit dem K. 160—170° (s. vorst. Ref.). Dasselbe giebt die Chloride $C_{10}H_{19}Cl$ mit dem K. 213—215°, D^0_0. 0,9574 und 215—218°, D^0_0. 0,9644. Beim Erwärmen mit Na-A. und Eisessig auf 250° wird erhalten das *Dekanaphtylen*, $C_{10}H_{18}$, u. der *Essigester des Dekanaphtenalkohols*, eine zähe, farblose Fl. mit dem K. 235—237°, D^0_0. 0,9323. Der A. selbst sd. bei 221—223°, D^0_0. 0,9064, D^{20}_0. 0,8932. Das aus dem Dekanaphtylen erhaltene Dibromid, $C_{10}H_{18}Br_2$, ist von dem Menthenbromid durchaus verschieden; es sd. bei 167—169°, D^0_0. 0,8352, D^0_0. 0,8203. Durch Chinolin wird jedoch nur Br_2 anstatt 2HBr abgespalten. Auch der Vers., entsprechend dem Verf. von BRÜHL, vom Dekanaphtylen zum KW-stoff $C_{10}H_{17}$ überzugehen, mißlang, indem $C_{10}H_{16}$ resultierte. Zum Unterschiede von dem oben beschriebenen *α*-Dekanaphten wird nach dem Vorschlage von Professor MARKOWNIKOW vorliegendes höher siedendes Isomere als *β-Dekanaphten* bezeichnet. (Z. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 385—89. 13/5. Moskau. Univ.-Lab.) WIHTOL.

M. Konowaloff, *Nitrierende Wirkung der Salpetersäure auf die Grenzkohlenwasserstoffe.* Vf. untersucht die nitrierende Wirkung der HNO_3 auf die *Naphtene*, die Homologen des *Methans* u. die *aromatischen KW-stoffe*. *Nononaphten*, das durch mehrfache Fraktion aus der BALACHAN'schen Naphta (K. 135—137°) gewonnen wurde, wird in zugeschm. Röhren mit Salpetersäure im V. MEYER'schen Luftbade mehrere Stunden lang auf über 100° erwärmt; die Säure wird im Verhältnis: $C_9H_{18} + HNO_3 = C_9H_{17}NO_2 + H_2O$ angewandt. Die beste Ausbeute wird erzielt mit S. vom D. 1,075 (12,7%) und beim Erwärmen nicht über 115°; doch sind je nach der Konzentration der S. verschiedene Temperaturen zulässig, wobei im allgemeinen die Temperatur um so höher sein muß, je schwächer die S. Zu hohe Temperatur läßt die Rk. leicht zu weit gehen. In offenen Gefäßen gelingt die Nitrierung nur mit konz. S. und giebt geringe Ausbeute. Das resultierende Mononitroprodukt ist ein Gemenge, und zwar sind im rohen Produkt etwa 62,2% *tertiäres* und etwa 20% *sekundäres Nitrononanaphten*. Dem Produkt ist ferner ein Salpetrigsäureester beigemengt, der bei 230—245° unter frakt. Zers. sd. Das *sekundäre Nitrononanaphten* sd. bei Atmosphärendruck unter frakt. Zers. bei 224—226°. D^0_0. 0,9947, D^{20}_0. 0,9754, Brechungskoeffizient $n_{20} = 1{,}453\,79$, Mol.-Refraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{D^{20}_0} = 47{,}40$. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk. und mit $KNO_2 + H_2SO_4$ Pseudonitrolreaktion. Auf Zufügen von Br zur Lsg. in konz. Kalilauge entsteht das Monobromid, $C_9H_{18}BrNO_2$, D^0_0. 1,3330, D^{20}_0. 1,3112; $n_{22} = 1{,}483\,91$, Mol.-Refraktion = 54,51. Bei der Reduktion mit Sn + HCl wird neben dem Keton, $C_9H_{16}O$, das Amin, $C_9H_{17}NH_2$, erhalten; eine farblose Fl., K. 175,5—177,5°, D^0_0. 0,8434, D^{20}_0. 0,8270; $n_{22} = 1{,}446\,98$, Mol.-Refrakt. = 45,62. Zieht aus der Luft CO_2 an; vereinigt sich energisch mit S.; das HCl-Salz bildet einen nicht krystallisierbaren Sirup, in Lösungsmittel l.; giebt mit $PtCl_4$ ein Doppelsalz in hellgelben Muscheln. Das HNO_3- sowie H_2SO_4-Salz bilden gleichfalls Sirupe. In Krystallen werden erhalten das oxalsaure Salz und pikrinsaure Salz, welch letzteres aus verd. wss. Lsg. beim freiwilligen Verdunsten krystallisiert; mit CS_2 bildet es das nicht krystallisierbare dithiocarbaminsaure Salz. Das *tertiäre* $C_9H_{17}NO_2$ sd. bei Atmosphärendruck unter deutlicher Zers. bei 220—226°, D^0_0. 0,9919, D^{20}_0. 0,9766, $n_{25} = 1{,}451\,09$, Mol.-Refraktion 47,41. In W., konz. HCl und KOH unl.; giebt die LIEBERMANN'sche Rk. Bei der Reduktion durch Sn + HCl oder Zn + Essigsäure entsteht ein entsprechendes Amin. Bei letzterer Art der Reduktion färbt sich der Nitrokörper grün, eine Erscheinung, deren Ursache Vf. nicht aufgeklärt hat. Das Amin sd. bei 173—175° (751 mm); D^0_0. 0,8485, D^{20}_0. 0,8329, $n_{22} = 1{,}446\,58$, Mol.-Refrakt. 45,32; wl. in W., l. selbst W. Das HCl-Salz bildet einen gelblichen Sirup, in Lösungsmitteln l.; beim Einleiten von HCl in die PAe.-Lsg. des Amins wird das Salz in Krystallen erhalten, die an der Luft inwendig trübe werden und dann

die Polarisationsebene drehen. Das $PtCl_4$-Doppelsalz bildet hell orange gefärbte Krystalle, die ll. sind in W. Das oxalsaure Salz wird aus alkoh. Lsg. in weifsen Muscheln erhalten. Das pikrinsaure Salz scheidet sich aus h. wss. Lsg. in öligen Tropfen aus, die bald krystallisieren. Das mit CS_2 erhaltene dithiocarbaminsaure Salz krystallisiert nicht. Mit Acetanhydrid und Acetylchlorid in Bzl.-Lsg. giebt es das Acetylderivat, eine zähe Fl. — Das bei obigen Reduktionen mit erhaltene neutrale Produkt bildet das Keton $C_9H_{16}O$, eine farblose, bewegliche Fl. mit pfefferminzartigem Geruch; K_{746}. 180—182°, D^0_0. 0,8903, D^{20}_{20}. 0,8747. Vereinigt sich mit NH_2O; wird durch Na in alkoh. Lsg. zum A. reduziert. Reagiert mit Phenylhydrazin, wirkt aber auf FEHLING'sche Lsg. und Ammon-Ag-Salz nicht reduzierend. In W. l., absorbiert Br und spaltet HBr ab. Das Oxim, $C_9H_{16}NOH$, sd. bei Atmosphärendruck bei 220 bis 225° unter partieller Zers., D^0_0. 0,9487, D^{20}_0. 0,9350, n_{20} = 1,470 862, Mol.-Refrakt. 46,32. In konz. HCl l.; wird durch met. Na in alkoh. Lsg. zu Amin reduziert.



Beim Erwärmen mit HCl bildet es Ketone, deren Zus. zwischen $C_9H_{14}O$ und $C_9H_{16}O$ schwankt. — Unter den drei möglichen hält Vf. für das tertiäre Nitrononaphten die nebenstehende Stellung, für das sekundäre die mit dem Komma bezeichnete für die wahrscheinlichste. (Fortsetzung folgt.) (Z. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 389—425. [13/5.*] Moskau. Univ.-Labor.) WIHTOL.

W. Markownikow, *Untersuchung des Suberons.* (Erster Teil.) Da das durch Dest. von Korksäure mit Kalk erhaltene Suberon nicht absolut rein war, wurde dasselbe in Suberoxim verwandelt, mit schwacher H_2SO_4 gekocht und mit den Wasserdämpfen destilliert, K_{742}. 178,5°; D^0_0. 0,9685. Farblose, allmählich gelblich werdende Fl. Ist hygroskopisch, aber fast unl. in W. Mit PCl_5 wird ein unreines Produkt erhalten, dessen niedriger siedende Anteile aus dem Chlorid $C_7H_{11}Cl$ bestehen. Der *Suberylalkohol* oder das *Suberol*, erhalten durch Reduktion des in A. gel. Suberon mit Na und Zers. des Alkoholates mit schwacher H_2SO_4, bildet eine farblose, ölige Fl. mit dem K_{755}. 184—185°, D^{15}_{15}. 0,9595. Unl. in W., ll. in A.; besitzt schimmelartigen Geruch und bitteren, brennenden Geschmack. Das *Suberylchlorid* wird am besten dargestellt durch Erwärmen von Suberol mit rauchender HCl, da sich bei der Darstellungsweise mit $POCl_3$ und PCl_5 Phosphorsäureester bilden, K_{746}. 175°, D^0_0. 1,0133, D^{20}_0. 0,9957. Analog wird das *Suberyljodid* erhalten, dessen D^{15}_{15}. 1,572. Das mit dem Carbanil gebildete Urethan, $CO<^{NH.C_6H_5}_{C_7H_{13}}$, bildet zu Aggregaten geformte weifse Nadeln, F. 85°. In W. unl., ll. in A. und Ä. Das *Suberoxim* wird erhalten, indem Suberon mit salzsaurem Hydroxylamin in 80%igem A. gel. und mit trockener Soda gekocht wird. Es bildet einen farblosen, krystall. Körper mit campherähnlichem Geruch, F. 23,3°, E. 23,1°, K_{751}. 230°, D^{20}_{20}. 1,0228. In W. unl., doch hygroskopisch u. zerfl., zers. sich mit W. in Suberon u. NH_3, ll. in A., Ä., PAe. Das salzsaure Salz des Suberoxims, erhalten durch Einleiten von trockener HCl in die PAe.-Lsg., bildet ein weifses Pulver oder kleine farblose Prismen, F. 148°, ll. in W. unter partieller Zers., all. in A., swl. in Ä. Beim Kochen mit H_2O destilliert reines wss. Suberon. *Suberylamin* oder *Amidoheptamethylen* wird durch Reduktion des Oxims erhalten, und zwar am besten durch Einw. von Na auf die alkoh. Lsg., oder von Na-Amalgam auf die alkal. Lsg. derselben. Einw. von Amalgam auf das salzs. Oxim ist nicht so ergiebig. Es bildet eine farblose, leichte Fl. mit dem K_{751}. 169°. In W. teilw. l., l. seinerseits W., zieht begierig atm. CO_2 an, damit ein krystall. Salz bildend. Das $PtCl_4$-Doppelsalz, $(C_7H_{15}NH_2Cl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, kugelige Aggregate, ist ll. in A., zl. l. in k. W. Das *salzsaure Suberylamin* bildet eine weifse,

hygroskopische Krystallmasse; äufserst ll. in W. und A., wl. in Ä., krystall. gut aus Ätheralkohol. (Z. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 364—78. 8/8. Moskau. Chem. Univ.-Labor.) WIHTOL.

W. Markownikow, *Bemerkung über die Bereitung und Eigenschaften der Korksäure.* Als Material zur Darst. der *Suberinsäure* dient Korkfeile oder Ricinusöl. 200 g der ersteren werden allmählich zu 400 g HNO_3 (D. 1,35) gegeben und damit mit Rückflufskühler 3 Tage auf dem Dampfbade fast bis zum K., dann zum K. erwärmt, darauf mit W. aufgekocht und durch ein feuchtes Filter filtriert. Die Filtrate werden über freiem Feuer und auf dem Dampfbade abgedampft und die entstehenden Krystalle abgesogen, in h. W. gel. und die Lsg. im PLANTAMOUR'schen Trichter filtriert. Die im resultierten Krystallgemenge noch enthaltene Azelainsäure wird mit Ä. ausgelaugt. Ausbeute 5%. Ergiebiger ist die Darst. aus Ricinusöl, welche 13% ergab, gegenüber Früheren, die nur 4% erhielten. Beim langsamen Abkühlen krystallisiert die S. in langen, dünnen Nadeln, deren F. 140—141°. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 378—81. 13/5. Moskau. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

F. W. Semmler, *Über Citronellal (Citronellon).* Durch Überführung des Citronellals, $C_{10}H_{18}O$, in Citronellasäure, $C_{10}H_{18}O_2$, mittels Silberoxyds wies Vf. (**91**. I. 415) ersteres als Aldehyd nach, und ergab sich aus den physikalischen Konstanten ferner dessen Zugehörigkeit zu den olefinischen Campherarten. Citronellal findet sich in den ätherischen Ölen sehr verbreitet, z. B. im Öl von Eucalyptus maculata var. citriodora. Nach den weiteren Unterss. des Vfs. ist die für das Citronellal angenommene Formel $CHO—CH_2—CH(CH_3)—CH=CH—CH_2—CH(CH_3)_2$ zu verlassen und ist vielleicht als die Verbindung:

$$CHO.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH=C(CH_3)_2$$
$$\quad\quad CH_3$$

aufzufassen.

Die Molekularrefraktionen des aus Citronellal mittels Hydroxylamin gewonnenen *Citronellaloxims*, $C_{10}H_{18}NOH$ (K. 135—136° bei 14 mm; D^{20}. = 0,9055, n_D = 1,4763; Molekularrefraktion 52,67), ferner das aus diesem mittels Essigsäureanhydrid (Kochen) erhaltenen *Nitrils*, $C_{10}H_{17}N$ (K. ca. 94° bei 14 mm, D^{20}. = 0,8645; n_D = 1,4545; M_D = 47,43) u. der aus dem Nitril mittels alkoh. Kalilauge dargestellten *Citronellasäure*, $C_{10}H_{18}O_2$ (K. 143,5° bei 10 mm; K. 257°, D^{20}. = 0,9308; n_D = 1,4545; M_D = 49,50) sprechen für eine doppelte Bindung in allen drei Körpern.

Die Oxydation der Citronellasäure mittels sehr verd. $KMnO_4$-Lsg. bei 0° führte zu *Dihydroxycitronellasäure*, $C_{10}H_{18}O_2(OH)_2$ (zähflüssiger Sirup; Ag-Salz, weifs, lichtbeständig) und nicht zu einem Lakton, so dafs eine γ-, δ- oder $\delta\varepsilon$-Stellung der doppelten Bindung zur Carboxylgruppe wenig wahrscheinlich ist. Bestätigt wird diese Folgerung durch die weitere Oxydation der Dihydroxycitronellasäure (1 Mol.) mittels Chromsäuregemisch (3 At. Sauerstoff) zu *Citronellapimelinsäure*, $C_7H_{12}O_4$ (F. 82—83°, Nadeln aus Bzl. nach Zusatz von PAe.), welche mit keiner der bekannten Pimelinsäuren identisch ist. Vielleicht liegt α-Methyladipinsäure oder eine substituierte Glutarsäure vor. Die früher für Citronellal angenommene Formel (s. o.) verlangt als Oxydationsprodd. zunächst ein Lakton und dann eine α-Methylbernsteinsäure u. ist daher, wie schon oben erwähnt, zu verwerfen. Zur Entscheidung der Konstitutionsfrage wird vor allen Dingen die Konstitution der Pulegon- und Citronellapimelinsäure aufzuklären sein, und sind in dieser Richtung vom Vf. schon Verss. eingeleitet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2254—58. 25/9. [Juli.] Greifswald. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Schall, *Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Natriumverbindungen einiger Phenole.* SO_2 wird von Phenolnatrium aufgenommen nach der Gleichung:

$$C_6H_5ONa + SO_2 = C_6H_5OSO_2Na.$$

Dabei entsteht aber nicht das dem phenolkohlensauren Natrium analoge Prod. $NaO.S:O.O.C_6H_5$, sondern das Natriumsalz des unsymmetrischen schwefligsauren Phenylesters, $Na.SO_2.O.C_6H_5$; dies erhellt daraus, daſs die Umlagerungsversuche mit diesem Salz miſslingen und aus der Entstehung von Alkylsulfosäurephenylestern, $NaSO_2O.C_6H_5 + RJ = NaJ + RSO_2O.C_6H_5$. Bei dieser letzteren Rk. entstehen stets nebenbei Phenoläther nach der Gleichung:

$$NaSO_2.OC_6H_5 + RJ = NaJ + SO_2 + ROC_6H_5.$$

Phenolnatrium nimmt die berechnete Menge SO_2 auf und bildet *Natriumsulfosäurephenylester*, l. in W., unl. in A. von Acetylchlorid wird dieses Salz zers. unter Bildung von SO_2 und Essigsäurephenylester. Mit Jodmethyl bei 190° entsteht neben Anisol *Methansulfosäurephenylester*, F. 61—62°, K. 279°, wl. in W. und Lg., ll. in Bzl., Ä., Chlf., abs. A. Dieser giebt mit Br Methansulfosäure-p-bromphenylester, F. 83°, Methansulfosäuretetrabromphenylester, F. 164—165° (wahrscheinlich $H_3C.SO_2.\overset{1}{O}.\overset{2}{C_6}\overset{3}{H}\overset{4}{Br}.\overset{5}{Br}.Br.Br$), und Methansulfosäurepentabromphenylester, F. 171°. Mit HNO_3 entsteht Methansulfosäure-p-nitrophenylester, F. 94—95°, welcher mit Sn und HCl in Methansulfosäure-p-amidophenylester, F. 89—90°, dessen Acetylprodukt bei 177—178° schm., übergeführt wird. Mit mehr HNO_3 entsteht Methansulfosäure-o-p-dinitrophenylester, F. 82—84°, welcher in Methansulfosäure-o-p-diamidophenylester, F. 103—104°, und dessen Diacetylderivat, F. 236—237°, übergeführt wurde. Mit Jodäthyl entsteht aus Natriumsulfosäurephenylester neben Phenetol *Äthansulfosäurephenylester*, F. 34—35°, K. 287—288°, ll. in Bzl. und A. Der *n-Propansulfosäurephenylester*, braunes Öl, wird nur schwierig erhalten. Aus p-Kresolnatrium und SO_2 entsteht das entsprechende Salz, welches mit Jodmethyl in *Methansulfosäure-p-kresylester*, F. 44,5—46°, $K_{20°}$. 260—264°, übergeht. Bei der Oxydation liefert dieser Ester *Methansulfosäure-p-carboxylphenylester*, F. 224°, ll. in Ä. und w. A. Mit α- und β-Naphtolnatrium wurden zwar die *Natriumsulfosäurenaphtylester*, nicht aber aus diesen Methylderivate erhalten. (J. pr. Chem. **48**. 241—53. 16/9. Zürich. Univ.-Lab. Prof. Merz.) Fromm.

S. K. Dzierzgowski, *Über einige basische Derivate des Chloracetobrenzkatechins und Chloracetophenons.* Durch Behandeln des *Chloracetobrenzkatechins* mit alkoh. NH_3 im Überschuſs wird das Ammonsalz, $C_6H_3(ONH_4)(OH)—CO—CH_2Cl + {}^1/_2H_2O$, in citronengelben, flachen Prismen erhalten. F. 110°; ll. in W. und h. A., wl. in k. A., fast unl. in Ä. und C_6H_6. Durch S. zers. unter Abscheidung des Ketons, durch Alkalien unter Entbindung von NH_3. $FeCl_3$ giebt Brenzkatechinreaktion. In gleicher Weise wird das Ammonsalz des *Gallacetophenons* erhalten, F. 89°. Bräunlichgelbe Krystalle, die in ihrem Verhalten mit den vorigen übereinstimmen. Das Methylaminsalz des Chloracetobrenzkatechins schm. bei 130°. Anders reagieren die Ketone mit Dimethylamin; beim Einwirken von 2 Mol. des letzteren auf 1 Mol. Chloracetobrenzkatechin (in A.) wird das Amin erhalten. Das bei Ggw. von Oxals. erhaltene Oxalsäuresalz des *Dimethylamidoacetobrenzkatechins* krystallisiert in farbl. Prismen, die unter partieller Zers. bei 235° schm. Ll. in h. W., wl. in k. W. u. A. Giebt mit $FeCl_3$ Brenzkatechinreaktion. In fixen und kohlensauren Alkalien ll. Das wie oben oder durch Zers. dieses mit $CaCl_2$ erhaltene HCl-Salz krystallisiert in farblosen Prismen, die bei 232° schm., ll. in W., wl. in A. *Dimethylamidoacetopyrogallol*, $C_6H_2(OH)_3—CO—CH_2.N(CH_3)_2$. Das oxalsaure Salz, in obiger Weise erhalten, krystallisiert in farbl., bei 190° schm. Prismen; ll. in h. W., wl. in k. W. u. A. — Das weinsaure Salz schm. bei 205—206°. Wl. in k. W. und A., ll. in h. W. *Anilidoacetobrenzkatechin*, $C_6H_3(OH)_2—CO—CH_2—NH.C_6H_5$. Das Anilin, obgleich eine primäre Base, ersetzt im Chloroxyketon ein Cl der Seitenkette, anstatt eines Salzes ein Ketoanilid bildend. Krystallisiert aus A. in flachen, gelblichgrünen Prismen, die bei 149° schm., aus $CHCl_3$ in gelben, sechsseitigen Tafeln. Ll. in A., wl. in h.

W., etwas leichter l. in Ä., Bzl. und Chlf. Beim Kochen mit fixen Alkalien zersetzt. Giebt mit $FeCl_3$ grüne Färbung, mit HNO_3 grüngelbe Nitroverb. Das *o-Tolnidacetobrenzkatechin* bildet gelbe, sechsseitige Prismen, die bei 157° schm.; die p-Verb. schm. bei 103°. *Methylanilidoacetobrenzkatechin*, $C_6H_3(OH)_2—CO—CH_2—N(CH_3)C_6H_5$. Grünlichgelbe, prismatische Krystalle, die bei 155° schm. Ll. in A., wl. in h. W., etwas leichter l. in Ä. u. $CHCl_3$. Beim Kochen mit fixen Alkalien zers. Das HCl-Salz bildet farbl., bei 172° schm. Prismen; ll. in W., zwl. in A. *Methylanilidoacetopyrogallol*, $C_6H_2(OH)_3—CO—CH_2—N(CH_3)C_6H_5$. Krystallisiert in gelben, bei 168° schm. Täfelchen; in h. W. zwl., ll. in A., weniger lösl. in Ä. u. Chlf. Verhält sich zu Alkal. wie die vorige. Das HCl-Salz des *Dimethylanilidoacetobrenzkatechins*, $C_6H_3(OH)_2—CO—CH_2—N(CH_3)_2.C_6H_5Cl$. bildet farbl. Nadeln mit 1 Mol. Krystallw., schm. bei 123°; ll. in h. W., bedeutend weniger l. in k. W. u. A., fast unl. in Ä. u. Chlf. Giebt mit $FeCl_3$ Pyrogallolreaktion. Verhält sich zu Alkal. wie das vorige. *p-Amidophenetolacetopyrogallol*, $C_6H_2(OH)_3—CO—CH_2—NH.C_6H_4(O.C_2H_5)$. Braunrote, bei 144° schm., tafelförmige Krystalle. Swl. in W., auch beim Kochen, ll. in A., weniger l. in Ä. und Chlf. In S. wl., in fixen und kohlensauren Alkal. ohne Zers. l. Das HCl-Salz des *Chinolinacetobrenzkatechins*, $C_6H_3(OH)_2—CO—CH_2-N(C_9H_7)Cl$. Krystallisiert aus W. in gelblichen, bei 139° schm. Prismen, wl. in h. u. k. W., ll. in h. A., swl. in Ä. und Chlf. Durch ätzende Alkalien in der Kälte, durch kohlensaure Alkalien beim Kochen zers. Das $PtCl_4$-Doppelsalz, wl. in A., bildet gelbe Nadeln; krystallisiert aus wss. Lsg. in braunroten, langen Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, das bei 110° entweicht; F. 130°. Das HCl-Salz des *Chinolinacetopyrogallols*, $C_6H_2(OH)_3—CO—CH_2—N(C_9H_7)Cl$, bildet gelbe, bei 104° schm. Prismen. In W. wl., beim Kochen teilweise zers.; ll. in A., weniger l. in Bzl., Ä., Chlf. Durch kohlens. Alkal. zers. — *Pyridinacetobrenzkatechin*, $C_6H_2(OH)_3—CO—CH_2N.C_5H_5OH$; das HCl-Salz krystallisiert in gelben, flachen Prismen, die unter Zers. bei 265° schm. In k. W. wl., leichter l. in h. W., ll. in A. Durch ätzende Alk. beim Kochen zers. Das $PtCl_4$-Doppelsalz, kleine, gelbe Nadeln, schm. unter Zers. bei über 200°. In A., k. und h. W. wl. Das H_2SO_4-Salz, farbl. Prismen, schm. bei 151—152°; ll. in h. W., weniger l. in k. W., wl. in A. Durch Zers. mit $BaCO_3$ wird die freie Base erhalten; kleine, gelbliche Prismen, die bei 188° schm. Wl. in k., leichter l. in h. W., ll. in A., weniger lösl. in Ä., Bzl., Chlf. — Durch Alkal. nur beim Kochen zers. *Piperidinacetobrenzkatechin*, $C_6H_2(OH)_3—CO—CH_2—N.C_5H_{10}$. Bräunlichgelbe Prismen, schm. bei 187—188°. Wl. in W., ll. in A., weniger l. in Ä. und Chlf. Beim Kochen mit konz. Alkal. zers. Das HCl-Salz krystallisiert in farbl. Prismen, F. 189°. Das $PtCl_4$-Doppelsalz schm. unter Zers. bei 205°; ll. in W., wl. in A. — Das Piperidinsalz des *Chlorogallacetophenons*, $C_6H_2(OH)_2—(O.NH.C_5H_{11})—CO—CH_2Cl$. Krystallisiert aus absol. A. in perlmutterglänzenden, citronengelben, quadratischen Täfelchen, deren F. 101°. Sehr unbeständig. — Vf. schliefst, dafs die primären und sekundären Basen mit den Chlorketonen Salze dieser Ketone oder Ketonbasen geben, je nach dem Grade ihrer Basizität, die tertiären Basen aber HCl-Salze der quaternären Ketonbasen liefern. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] 25. 275—91. 8/4. [13/5.*] Chem. Lab. des kaiserl. Inst. f. Experimentalmed.) WIHTOL.

J. A. Jesurun, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Benzoësäuresulfinid (Saccharin).* In Wiederholung der Verss. von R. N. BRACKETT fand Vf., dafs bei der Einw. (70—75°, 2 Stunden, Kolben) von PCl_5 auf o-Benzoësäuresulfinid und hierauf folgender Zugabe von Methylalkohol unter starker Abkühlung nicht der Dimethyläther (I), sondern *o-Sulfaminbenzoësäuremethyläther* (II) (F. 125 bis 126°, Nadeln, resp. dünne Säulen aus Methylalkohol) gebildet wird, so dafs demnach unter den gegebenen Bedingungen PCl_5 nicht chlorierend, sondern analog wasserfreier Salzsäure in Ggw. von A. ätherifizierend wirkt.

I $C_6H_4<^{C(OCH_3)_2}_{SO_2}>NH$. II $C_6H_4<^{COOCH_3}_{SO_2.NH_2}$. III $C_6H_4<^{CN}_{SO_2Cl}$.

Es bildet sich nach Vf. bei Einw. von 2 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. o-Benzoësäuresulfinid nicht ein Dichlorid, sondern je nach der Temperatur zwei isomere Monochloride der Formel $C_7H_4SO_2NCl$. Bei 70—75° (Rohr) und unter Druck wird das *o-Cyanbenzolsulfochlorid* (III), $C_6H_4(CN)(SO_2Cl)$ (F. 69—70°, derbe Krystalle aus Bzl.; ziemlich unbeständig) gebildet, wobei wahrscheinlich intermediär ein unbeständiges Imidchlorid, $C_6H_4(CCl:NH)(SO_2Cl)$, auftritt, das unter Abspaltung von HCl in das Nitril übergeht.

Bei höherer Temperatur (180°) entsteht bei gewöhnlichem Luftdruck aus 1 Mol. o-Benzoësäuresulfinid und 2 Mol. PCl_5 das *Pseudosaccharinchlorid*, $C_6H_4<^{C.Cl}_{SO_2}>N$ (F. 143—145°, Nadeln aus Bzl.; sehr unbeständig), wobei die intermediäre Bildung eines unbeständigen Dichlorids, $C_6H_4<^{C.Cl_2}_{SO_2}>NH$, angenommen werden kann, das durch HCl-Abspaltung in das Monochlorid übergeht.

Verhalten des o-Cyanbenzolsulfochlorids (III): 1. Durch Kochen mit W. entsteht neben Salzsäure die *o-Cyanbenzolsulfosäure* (nicht isoliert), von welcher Vf. das *Natriumsalz*, $C_6H_4(CN)(SO_2.ONa) + 1H_2O$ (Prismen aus W.) darstellte. — 2. Beim längeren Erhitzen mit wenig W. oder beim Erhitzen mit W. auf 95—100° unter Druck geht das Chlorid in die *o-Benzaminsulfosäure*, $C_6H_4(CONH_2)(SO_2OH) + H_2O$ (F. 183—184°, derbe Krystalle; identisch mit der von Fahlberg u. Barge, **89**. I. 627, erhaltenen Säure), über. — 3. Mit W. auf höhere Temperatur (180°) unter Druck erhitzt, entsteht aus dem Chlorid durch Zers. der o-Benzaminsulfosäure *saures o-sulfobenzoësaures Ammonium*. — 4. Äther konnten aus dem Chlorid nicht dargestellt werden. — 5. Mit der berechneten Menge von Ammoniak (2 Mol.) (Bzl.-Lsg.) geschüttelt, liefert o-Cyanbenzolsulfochlorid (1 Mol., Bzl.-Lsg.) das *o-Cyanbenzolsulfamid*, $C_6H_4(CN)(SO_2NH_2)$ (schm. noch nicht bei 260°, Blättchen aus absol. A.). — 6. Mit überschüssigem Ammoniak entsteht aus dem Chlorid ein dem o-Cyanbenzolsulfamid isomerer Körper, das *Pseudosaccharinamid* (IV) (s. u.), und zwar aus zunächst gebildetem o-Benzamidinsulfamid durch Kondensation unter Abspalt. von Ammoniak:

$$C_6H_4<^{CN}_{SO_2Cl} + 3NH_3 = C_6H_4<^{C<^{NH_2}_{NH}}_{SO_2NH_2} + NH_4Cl.$$

$$C_6H_4<^{C<^{NH_2}_{NH}}_{SO_2NH_2} = NH_3 + C_6H_4<^{C.NH_2}_{SO_2}>N \quad \text{IV}.$$

7. Mit der berechneten Menge Anilin liefert das Chlorid *o-Cyanbenzolsulfanilid*, $C_6H_4(CN)(SO_2NHC_6H_5)$ (F. 150—152°, Prismen aus Bzl.). — 8. Mit überschüssigem Anilin auf 150° unter Druck erhitzt, liefert das Chlorid durch verschiedene Anlagerung des Anilinmoleküls zunächst intermediär zwei verschiedene, isomere, substituierte o-Benzamidinsulfanilide, von welchen das eine unter Anilinabspaltung in das *Pseudosaccharinamilid* (V) (kein F., kleine Tafeln aus absol. A.), das andere unter Austritt von Ammoniak in den *Anilsaccharinphenyläther* (VI) (F. 187—189°, gelbe Blättchen aus Benzol, Alkohol) übergehen.

V $C_6H_4<^{C—NH.C_6H_5}_{SO_2}>N$ VI $C_6H_4<^{C=NC_6H_5}_{SO_2}>N.C_6H_5$ VII $C_6H_4<^{C(OC_2H_5)_2}_{SO_2}>N$.

Verhalten des *Pseudosaccharinchlorids* (s. o.): 1. Kaltes W. führt das Chlorid in *Saccharin* (o-Benzoësäuresulfinid) über, und bildet sich letzteres überhaupt stets, wo man das Pseudosaccharin erwarten sollte, so daſs dieses selbst nicht existenzfähig zu sein scheint. — 2. Kohlensaure und Ätzalkalilsgg. liefern mit dem Chlorid die entsprechenden Salze des o-Benzoësäuresulfinids. — 3. Mit absolutem A. gekocht, giebt das Chlorid den *Pseudosaccharinäthyläther* (VII) (F. 217—218°, flache Nadeln aus A.; Blättchen aus sd. W.), welcher sich dem Pseudosaccharinchlorid analog verhält, — 4. Mit Methylalkohol gekocht, resultiert der *Pseudosaccharinmethyläther*, $C_6H_4C(OCH_3).SO_2N$ (F. 182—183°, Säulen aus Methylalkohol). — 5. Kohlensaures Ammonium oder Erhitzen mit der berechneten Menge Ammoniak führt das Chlorid in *Pseudosaccharinamid* (IV) (schm. noch nicht bei 300°, Nadeln aus sd. W.; siehe auch oben) über. — 6. Mit 2 Mol. Anilin entsteht aus dem Chlorid (1 Mol.) bei 170—180° unter Druck *Pseudosaccharinanilid* (V s. o.).

o-Benzoësäuresulfinid, mit PCl_5 auf 230° erhitzt, liefert o-Chlorbenzonitril (F. 42 bis 43°, Nadeln aus A.).

Nach obigem ergiebt sich für das Saccharin (o-Benzoësäuresulfinid) unzweifelhaft die angenommene Formel (VIII) und für das nicht existenzfähige Pseudosaccharin die Formel (IX). Es ist hier der Körper mit der Gruppe .CO.NH. beständig, während dieses bei dem Isatin und Carbostyril umgekehrt mit der Gruppe .C(OH)=N. der Fall ist.

VIII $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH$; IX $C_6H_4<^{C(OH)}_{SO_2}>N$.

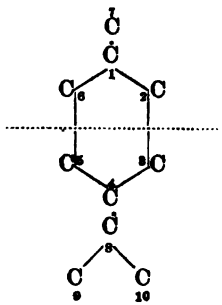
(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2286—98. 25/9. [12/8.] Salbke-Westerhüsen a. E.) WACHTER.

C. Fahlberg, *Bemerkungen zu vorstehender Arbeit.* Durch die Arbeit JESURUN's wurde die von Vf. und LIST für das Benzoësäuresulfinid u. dessen Salz aufgestellte Formel bestätigt. Ferner wurde festgestellt, daſs sich vom o-Benzoësäuresulfinid zwei neue Isomeren, die o-Cyanbenzolsulfosäure und das Pseudosaccharin, ableiten, von welchen JESURUN Derivate darstellte. Vf. beabsichtigt, über die näheren Eigenschaften dieser Isomeren, sowie über die Einw. von PCl_5 auf andere substitutierte u. homologe Sulfinide als auch die isomeren drei Sulfaminbenzoësäuren weiter ausführlich zu berichten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2299. 25/9. [12/8.] Salbke-Westerhüsen a. E.) WACHTER.

Justinus Mullerus, *Über die elektrolytische Reduktion von Indigo.* Die elektrische Indigoküpe würde den groſsen Vorteil haben, keinen Bodensatz zu liefern; leider stehen ihrer Anwendung groſse Schwierigkeiten entgegen. Indigo wird, in kochender Natronlauge aufgeschlemmt, durch den elektrischen Strom zu Indigweiſs reduziert. Um in der Küpe nach Eintragung der Indigweiſslsg. nicht wieder Ausscheidung von Indigo zu bekommen, müſste man auch durch sie einen Strom leiten. Leider wirkt derselbe aber unterhalb der Siedhitze — auch bei Anwendung starker Ströme — gar nicht ein, und es ist damit die Anwendung elektrischer Küpen in dieser Form ausgeschlossen. Auſserdem wird das schon vorhandene Indigweiſs durch den elektrischen Strom weiter verändert u. teilweise vollständig zerstört. Der Grund der schwierigen Reduzierbarkeit des Indigblaues liegt wohl hauptsächlich in seiner Unlöslichkeit. Die ll. Indigblausulfos. wird schon in der Kälte leicht zu ihrer Leukoverb. reduziert. (Chem.-Ztg. **17**. 1454. 4/10.) MUHLERT.

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* Zur Feststellung der Konstitution der sich vom Cymol ableitenden Terpene bedarf es zuerst des Studiums der Monosubstitutionsprodd. des Hexahydrocymols, und unternahm Vf. das Studium der Alkohole dieses KW-stoffes, von welchen in der ersten Abhandlung (**93**. I. 942) ein neuer sekundärer und in vorliegender zwei tertiäre beschrieben werden. Von

diesen Alkoholen (Mentholen) sind sieben stellungsisomere denkbar, nämlich nach dem Nummernschema:

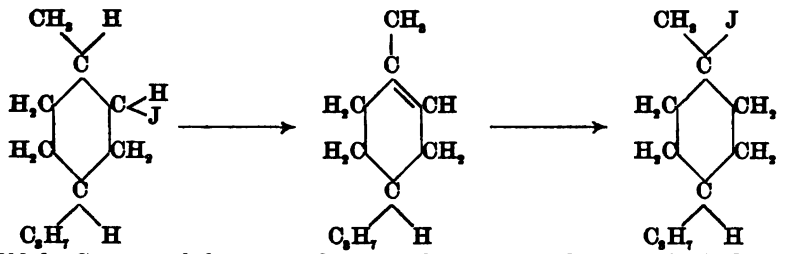


a. *Primäre*: 1. Primäres Carvomenthol (7), unbekannt. — 2. Primäres Menthol (9) oder (10), unbekannt.

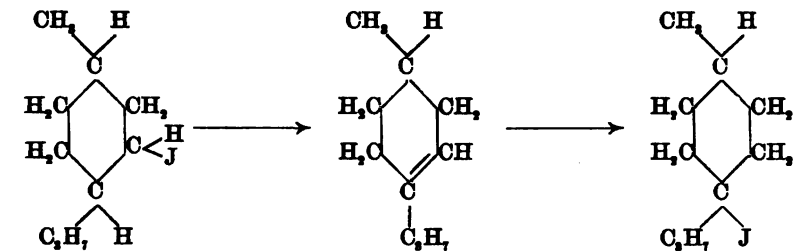
b. *Sekundäre*: 1. Carvomenthol (2), früher Tetrahydrocarveol. — 2. Menthol (3).

c. *Tertiäre*: 1. Tertiäres Carvomenthol (1). — 2. Tertiäres Menthol (4). — 3. Tertiäres Isomenthol (8), unbekannt. (Hinsichtlich der Nomenklatur wird die oberhalb der punktierten Linie gelegene Hälfte als Carvolseite, die unterhalb als Mentholseite bezeichnet.)

Die Gewinnung der zwei tertiären Menthole (1) und (4) gründet sich darauf, daſs die Addition von HJ zum Menthen u. Carvomenthen im umgekehrten Sinne erfolgt, wie die Abspaltung von HJ aus den Jodiden des Menthols u. Carvomenthols. Das Halogen wandert hierbei aus der sekundären in die tertiäre Stellung.



Jodid des Carvomenthols. Carvomenthen. Carvomenthenhydrojodid.



Jodid des Menthols. Menthen. Menthenhydrojodid.

Infolge Regeneration von Menthen und Carvomenthen aus den tertiären Jodiden durch HJ-Abspaltung lassen sich scheinbar auf diesem Wege Tetrahydrocymole mit ganzer oder teilweiser doppelter Bindung in der Seitenkette nicht darstellen. Da die gewonnenen tertiären Menthole (s. u.) nicht krystallisieren (Gemische der cis- und trans-Form), verwandelte Vf. die tertiären Jodide in die entsprechenden schön krystallisierenden Amine (s. u.), we[illegible]he die einzelnen Individuen dieser Familie genauer charakterisieren lassen.

Die vier stellungsisomeren Menthole zeigen folgendes chemisches Verhalten:

1. Ein tertiäres Menthol wird durch Eg.-HJ oder Eg.-HBr sofort in das Jodid oder Bromid verwandelt, welches auf Wasserzusatz sich als untersinkendes Öl abscheidet.

Ein sekundäres bleibt unverändert und schwimmt auf dem W. Das sekundäre giebt mit der Beckmann'schen Mischung ein Keton, das tertiäre nicht.

2. Das sekundäre und tertiäre Menthol liefern Menthen (K. 167,5°), das sekundäre und tertiäre Carvomenthol dagegen Carvomenthen (K. 174,5°). Verbb.: 1. *Tertiäres Menthol* (s. o.) (K. 97—101° bei 20 mm, Fl. von schwachem Pfefferminzgeruch, erstarrt in fester Kohlensäure glasartig), erhalten durch Behandeln (Eiskühlung) von Menthen mit HJ- oder HBr-Leg. (Überschufs) in Eg., Darst. des Acetats mittels Silberacetat und Verseifen des letzteren. — 2. *Tertiäres Carvomenthol* (s. o.) (K. 96 bis 100° bei 17 mm, Fl. von schwachem Geruch), dem tertiären Menthol analog dargestellt, liefert bei der Destillation des Bromids mit Chinolin aber Carvomenthen, während jenes hierbei Menthen giebt. — 3. *Tertiäres Menthylamin*, erhalten durch Einw. von Silbercyanat auf das tertiäre Jodid oder Bromid und Verseifen des Öles mit Ätzkali, giebt als Derivate: a. *HCl-Salz* (F. ca. 205°, weifs krystallin. aus Ä.); b. *Chloroplatinat* (Z. 235°, glänzende Blättchen aus A.); c. *Phenylsulfoharnstoff* (F. 118—119°, konz. gruppierte Blätter); d. *Benzoylverbindung* (F. 154,5°, Nadeln). — 4. *Tertiäres Carvomenthylamin*, analog dem vorigen Körper dargestellt, liefert als Derivate: a. *HCl-Salz*, allmählich krystallisierender Sirup aus Ä.); b. *Chloroplatinat*, Warzen; c. *Goldsalz*, zunächst Öl, dann schimmernde Blättchen; d. *Phenylsulfoharnstoff* (F. 128°, Prismen); e. *Benzoylverbindung* (F. 110°, Nadeln). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2267—71. 25/9. [11/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Ad. Claus und **K. Junghanns** (132), *ana-Chlorchinolin*. Durch die Schwerlöslichkeit seines Dichromates, F. 178°, in W. wird das ana-Chlorchinolin von dem Dichromat des meta-Chlorchinolins, welches gleichzeitig bei der SKRAUP'schen Synthese entsteht, getrennt. Das ana-Chlorchinolin, F. 31°, K. 268°, ist wl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., sein Platindoppelsalz zers. sich bei 253°, seine Silbernitratverb. schm. bei 154°, sein Jodmethylat bei 250°, sein Chlormethylat bei 213° und des letzteren Platindoppelsalz bei 238°. Beim Nitrieren des ana-Chlorchinolins entsteht neben einer geringen Menge eines in W. l. Nitroderivates, F. 128°, in der Hauptsache *o-Nitro-ana-chlorchinolin*, F. 184°, sll. in A., Ä., Chlf., unl. in W. und verd. Säuren, dessen Platindoppelverb. bei 221° schm. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und HCl wird das Nitroprodukt in ein Zinndoppelsalz, welches sich bei 198° zers. ohne zu schm., übergeführt. Das aus letzterem abgeschiedene *o-Amido-ana-chlorchinolin* schm. bei 69°, ist swl. in W. und ll. in A., Ä. und Chlf., sein HCl-Salz enthält ein Molekül HCl und schm. bei 115—116°, seine Platindoppelverb. schm. bei 160°. Mit Hilfe der SANDMEYER'schen Rk. wurde aus der Amidoverb. das *o-ana-Dichlorchinolin*, F. 93,5°, dessen Platindoppelsalz bei 244° schm., dargestellt. Beim Sulfonieren des ana-Chlorchinolins entsteht *ana-Chlorchinolin-o-sulfosäure*, welche sich bei 350° zers., ohne zu schm. Das Sulfochlorid schm. bei 146°, das Sulfamid bei 178°, der Äthylester bei 85°. Durch Reduktion geht die Sulfosäure in die charakteristische Tetrahydrochinolin-o-sulfosäure über. (J. pr. Chem. **48**. 253—66. 16/9. Freiburg. Univ.-Lab.) FROMM.

Ad. Claus und **G. N. Vis** (133), *o-Nitro-ana-Bromchinolin*. (Richtigstellung.) Das p-ana-Dibromchinolin schm. bei 135°, nicht bei 124° (**90**. I. 40). Das Dibromchinolin aus Nitro-ana-bromchinolin, F. 146°, schm. bei 127—128° und ist daher nicht die p-Verb., sondern *o-ana-Dibromchinolin*. Demnach ist (**90**. I. 40) stets statt p-Nitro- und p-Amido-Bromchinolin, o-Nitro- und o-Amido-Bromchinolin zu setzen. (J. pr. Chem. **48**. 267—69. 16/9. Freiburg i. B. Univ.-Lab.) FROMM.

Witold von Schulz, *Über ein Glykosid aus Chionanthus virginica*. (Schluß von S. 820.) Formel des Chionanthins: $C_{22}H_{28}O_{10} + 2H_2O$. Verd. Säuren spalten es in Dextrose und einen rotbraunen, unter 110° schm., in W. unl., in Ä. und A. ll., harzigen Körper, wobei ein saurer Geruch nach Perubalsam auftritt. Es wirkt auf die Blutkörperchen nicht lösend ein und gehört somit der Reihe $C_nH_{2n-6}O_{10}$ nicht an, ebensowenig der FLÜCKIGER'schen Reihe. Auch in seinen Eigenschaften weicht es von den Saponinsubstanzen ab. — Vf. extrahierte fernerhin 75 g der Wurzelrinde

mit W., fällte das wss. Extrakt mit Pb-Acetat und filtrierte. Das Filtrat wurde mit Bleiessig gefällt, der Pb-Nd. mit H_2S entbleibt u. das Filtrat vom PbS eingetrocknet. Es hinterblieb ein gelbliches Pulver, swl. in k. W., ll. in NaOH- und KOH-Lsg., NH_3 u. Alkalicarbonaten. Die Lsgg. schmeckten bitter und verursachten im Rachen ein 24-stündiges, anhaltendes, starkes Brennen. MAYER's Reagens und J-KJ gaben Fällungen; konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 lösen mit rotbrauner Farbe. Der Körper l. rote Blutkörperchen nicht und schäumt nicht in wss. Lsg. Innerlich eingenommen, vertrugen Katzen 0,2—0,5 g gut; nur Durchfall stellte sich ein. Nach intravenöser Injektion von 0,3 g trat bei einer Katze Erbrechen ein, bei einer anderen keine Störung. Frösche, denen 0,07—0,10 g in den Rückenlymphsack injiziert wurde, verstarben; 0,02 g wurden vertragen. Nach Injektion von ein paar Tropfen der konz. Lsg. in den Unterschenkel trat keine Lähmung ein, was bei Ggw. von Saponinkörpern der Fall gewesen wäre. (Pharm. Z. f. Rußland **32**. 593—95. Dorpat. KOBERT's Lab.)
HEFELMANN.

Max Lewy, *Verhalten von Cocain gegen Borax bei Gegenwart von Glycerin.* Der durch $Na_2B_4O_7$ in wss. Cocainhydrochloridlsg. erzeugte Nd. verschwindet wieder auf Zusatz von Glycerin: die durch den alkal. $Na_2B_4O_7$ ausgefällte freie Base l. sich in der durch Einw. von Glycerin auf $Na_2B_4O_7$ entstandenen H_3BO_3 auf. Glycerin l. Cocain nicht, und mit Glycerin versetzte $Na_2B_4O_7$-Lsg. ruft in wss. Cocainhydrochloridlsg. keine Fällung hervor. Bemerkenswert ist die Thatsache, daß sich die Lsg. von Cocainhydrochlorid in Glycerin und $Na_2B_4O_7$ beim Erwärmen von oben nach unten trübt, um beim Erkalken wieder klar zu werden. — Genau so wie der durch $Na_2B_4O_7$ erhaltene Nd. verhält sich das durch Ätzalkalien oder Alkalicarbonate gefällte Cocain; nur l. sich das durch NaOH gefüllte Cocain bei längerer Einw. schon in der Kälte in einem Überschuß von NaOH auf. (Pharm. Ztg. **38**. 614.) HEFELM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Kornstädt, *Experimentelle Untersuchungen über das in Greifswald eingeführte neue Kübelreinigungsverfahren.* Die Abhandlung enthält eine ausführliche Schilderung der bereits (**93**. I. 949) referierten Verss. Nach denselben gelingt es, durch ein Gemisch von Dampf und sd. W. Kübel, welche zur Abfuhr der Fäkalien dienen, zu desinfizieren und zu reinigen. Dieser Effekt wird am besten bei Kübeln erreicht, die eine möglichst glatte und ebene Fläche besitzen. (Z. Hyg. **15**. 72—85. Hyg. Inst. Greifswald.) PROSKAUER.

M. Ivánoff, *Versuche über die Desinfektion der städtischen Abwässer mit Schwefelsäure.* Die Verss. von STUTZER und BURRI (S. 106) über die abtötende Wirkung der verd. Schwefelsäure Cholerabakterien gegenüber hat Vf. veranlaßt, die Säure auf ihre Anwendbarkeit bei der Desinfektion städtischer Abwässer zu prüfen. Es wurde die Berliner Canaljauche und die viel konzentriertere Potsdamer Jauche angewandt. Beide wurden mit Cholerabacillen geimpft und mit einem Gehalt von 0,02—0,1% H_2SO_4 (0,1—0,5 ccm einer konz. Säure) versetzt. Der Nachweis, ob noch lebende Cholerabakterien nach der Einw. der Schwefelsäure in der Jauche verblieben waren oder nicht, geschah nach dem von R. KOCH (S. 88) angegebenen Verf. Bei der Berliner Jauche war eine 15 Minuten lange Einw. von mindestens 0,04% H_2SO_4, bei der Potsdamer von 0,08% H_2SO_4 erforderlich, um die Cholerabakterien zu vernichten. Die H_2SO_4-Desinfektion ist nächst derjenigen mittels Kalk die billigste. (Z. Hyg. **15**. 86—88. Inst. f. Infektionskrankh. Berlin.) PROSKAUER.

Marco T. Lecco, *Die Verwendung von Bleiröhren für Wasserleitungen.* Zur Nachweisung des Bleies benutzt Vf. eine kolorimetrische Methode. Man versetzt 1 l

des W. mit 5 ccm Eisessig, dampft auf 100 ccm ein, filtriert und fügt 1—2 Tropfen verd. Schwefelwasserstoffwasser (1 Teil bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser mit 2 Tln. destilliertem W.) hinzu. Zu gleicher Zeit verarbeitet man auf dieselbe Weise 1 l vollständig bleifreies W. Wenn nun in dem untersuchten W. eine Färbung durch H_2S eintritt, so setzt man zu dem Vergleichswasser so lange von einer Bleilsg., die in 1 ccm 0,1 mg Blei enthält, bis beide Proben ganz gleich gefärbt sind. Die lösende Wirkung des W. (der Belgrader Wasserleitung, dessen Analyse Vf. mitteilt) war anfangs auf die frische Bleiröhre bedeutender als später. Aber selbst nach dreimonatlichem Gebrauch dieses Rohres waren im W., das 24 Stunden in demselben verweilte, gegen 0,3 mg im Liter nachweisbar. Nach dreistünd. Verweilen dieses W. in der Bleiröhre zeigte dasselbe noch immer Spuren von Blei. Bei bloßem Durchlaufen des W. durch die Bleiröhre war es dagegen unmöglich, auch die geringsten Spuren von Blei zu finden. Es wäre also immerhin angezeigt, vor dem Gebrauche eine gewisse Menge W. ablaufen zu lassen. Die Löslichkeit des Bleies in dem vorliegenden Falle wäre vielleicht durch den Reichtum an CO_2 zu erklären, von welcher das W. der Belgrader Leitung 60 mg in 1 l enthält. (Chem.-Ztg. **17**. 1431—32. 30/9. Belgrad. Staatslabor.) SACHSSE.

Rauer, *Untersuchungen über die Giftigkeit der Exspirationsluft.* Nach den vom Vf. aufs sorgfältigste ausgeführten Verss. ergiebt sich, daß der Tod der Versuchstiere bei der von BROWN SÉQUARD und MERKEL gewählten Versuchsanordnung (**88**. I. 609; **92**. II. 656), durch CO_2-Vergiftung erfolgt. Nichts spricht dafür, daß außer CO_2 noch ein anderes Gift durch die Atmung der Tiere geliefert wird. Es fehlt vielmehr ein solches Gift in der Atemluft, da nach Absorption der CO_2 keinerlei schädigende Wirkung mehr hervortritt, und da künstliche CO_2-Mischungen denselben Effekt haben, wie eine Exspirationsluft von entsprechendem CO_2-Gehalt. Die 5 mg org. Stoffe, welche BEU (S. 101) aus 3000 l Exspirationsluft gewann, wird wahrscheinlich in der Einatmungsluft bereits vorhanden gewesen sein. Wenn demnach Menschen in überfüllten Räumen von Unbehagen oder Krankheitserscheinungen befallen werden, so sind Störungen der Wärmeregulation durch die physikalisch veränderte Umgebung oder Ekelerregung durch giftige Stoffe die Ursache, aber nicht die Ggw. von Giftstoffen in der Exspirationsluft. (Z. Hyg. **15**. 57—71. Breslau. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

C. Fränkel, *Ein neues Verfahren der Milchsterilisierung.* Die hier beschriebene Vorrichtung zur Milchsterilisierung betrifft nicht das eigentliche Prinzip des Sterilisationsvorganges, der sich in der allgemein üblichen Weise durch Wasserdämpfe vollzieht, sondern betrifft vielmehr die Art des Verschlusses der Flaschen, in denen die Erhitzung der Milch geschieht, und zwar innerhalb des Dampfapparates selbst. Der Verschluß geschieht mit Hilfe fester Gummipfropfen, welche einen zentralen Kanal besitzen, der seinerseits wieder in Verb. mit einer seitlichen Bohrung steht. In den Kanal paßt ein nagelförmiger Glasstöpsel mit eingegossener Rille, der zunächst so aufgesetzt wird, daß die Rille mit der seitlichen Bohrung kommuniziert u. dadurch einen Weg in das Innere der Flasche eröffnet, ähnlich wie dies bei den Tropfenzählflaschen der Fall ist. Die Flaschen, deren Hals an der Innenfläche eine besondere Zähnung trägt, um dem Gummipfropfen einen Halt zu gewähren, werden unter Benutzung eigentümlicher Flaschenkörbe in den Dampfapparat eingestellt. Die Körbe enthalten sogen. „Parallelogrammschieber", mit deren Hilfe den Köpfen der in den Gummistopfen eingelassenen Glasstöpsel die gewünschte Drehung erteilt werden kann. Der Dampf tritt in den Apparat von obenher aus einem querliegenden und zur gleichmäßigen Dampfverteilung mehrfach durchlochten Rohre ein. Am tiefsten Punkte befindet sich ein Sicherheitsventil und Thermometer. Haben die Flaschen etwa $^3/_4$ Stunden im Sterilisator verweilt, so lüftet man das Ventil, vermindert dadurch den im Apparat

herrschenden Druck und bringt so die Fl. in heftiges Aufwallen, um die etwa noch vorhandenen letzten Spuren von Luft und von sonstigen Gasen zu entfernen. Die Spannung wird darauf wieder hergestellt, der Dampf noch entsprechende Zeit weiter zur Einw. gebracht u. endlich durch Druck gegen die in der Vorderwand befindlichen Schieber der Parallelogrammschieber der Flaschenkörbe um etwa 60° verrückt, so daſs dadurch die Glasstöpsel um ihre Längsaxe gedreht werden. Hierdurch wird die Flasche geschlossen. Dieses von POPPE und BECKER in Frankfurt a. M. ausgesonnene Verf. gestattet ein Wiederöffnen der Flaschen im Dampfapparate und so ein wiederholtes Sterilisieren der Milch. Vf. spricht sich günstig über das Verf. und über die durch dasselbe erhaltene sterilisierte Milch aus. (Hyg. Rundsch. **7**. 621—26. Hyg. Inst. Marburg.) PROSKAUER.

Arthur Dräer, *Untersuchungen über den Desinfektionswert des Carbolkalks bei Typhus- und Choleraausleerungen.* Der Carbolkalk wird in der Weise bereitet, daſs gebrannter Kalk mit der Hälfte seines Gewichtsvolums W. gelöscht und während des Löschens mit einem Quantum roher Carbolsäure versetzt wird, welche sich beim Umrühren innig mit dem Kalkpulver mischt. Frisch zubereiteter Carbolkalk besitzt eine beträchtliche desinfizierende Kraft gegenüber den Cholera- und Typhusbacillen im menschlichen Kot; er tötet dieselben sicher in 15—20 Minuten, wenn er in einer Menge von mindestens 2% zugesetzt und mit den dünnflüssigen Fäces gehörig vermischt wird. Diese Wirkung verliert er aber bei der Aufbewahrung, und zwar in kurzer Zeit, wenn dazu keine gut schlieſsende Gefäſse benutzt werden. Ein Nachteil ist auch der, daſs er von den Fabrikanten nicht in einheitlicher Weise hergestellt wird. Der Carbolkalk ist demnach kein sicheres Desinfektionsmittel, auch kein solches Desodorisationsmittel. Ein erhöhter Carbolsäurezusatz zum Carbolkalk vermindert dessen Desinfektionskraft; vielleicht bildet sich eine Verb., Phenolcalcium, ohne desinfizierende Eigenschaft. (Diss. Königsberg 1893. Hyg. Rundsch. **3**. 649—50.) PROSK.

Scheurlen, *Über „Saprol" und die „Saprolierung" der Desinfektionsmittel.* Das Saprol (**92**. II. 118. 580. 585. 727 u. **93**. I. 890) ist 50—60%ige rohe Carbolsäure, welcher höchstens 20% Mineralöl zugesetzt ist; der Gehalt des Saprols an Kresolen beträgt 40—45%. D. des Saprols 0,98—0,99. Die Auslaugung des Kresols beginnt fast sofort nach dem Aufgieſsen des Präparates und damit auch die Mischung mit den unterstehenden Fll., da die mit Kresol gesättigten oberen Wasserschichten ihren nunmehr höheren D. wegen untersinken und anderen nicht gesättigten Schichten Platz machen müssen. Bereits nach 24 Stunden ist bei genügender Ggw. von Saprol das untenstehende W. in eine 0,34%ige Kresollsg., nach 4 Tagen in eine 0,43 bis 0,49%ige umgewandelt. Eine Änderung in der Rk. der zu desinfizierenden Fl. durch Zusatz von NH_3 oder Essigsäure, bezw. Oxalsäure hat bezüglich der Menge des aufgel. Kresols einen wesentlichen Unterschied nicht ergeben.

Das Saprol hält Vf. für ein ausgezeichnetes Desinfektionsmittel, er bezeichnet es als „vielleicht das beste", welches wir besitzen und welches der Kalkmilch vorzuziehen ist. Infolge der Eigenschaft des Saprols, bei den vom Vf. angewandten Mengen die unter ihm stehenden Fll. in eine 0,5%ige Kresollsg. umzuwandeln, werden Prodigiosus-, Cholera- u. Typhusbacillen, also überhaupt die Vegetationsformen der Bakterien in wss. Aufschwemmungen u. Fäkalien innerhalb 5—6 Stdn. getödtet; die Dauersporen (Milzbrand- und Megatheriumsporen) vermag es nicht zu vernichten. Die Menge Saprol, die der zu desinfizierenden Fl. zugesetzt werden soll, um sicher zu desinfizieren, beträgt 1 : 80. Gieſst man zu W., welches Tags zuvor mit Saprol übergossen und dadurch in eine 0,34%ige Kresollsg. umgewandelt war, Choleraspirillen, so werden letztere innerhalb 1 Stunde getötet.

Die wss. Lsg. des Kresols entsteht mit annähernd gleicher Leichtigkeit aus 100%ig. Carbolsäure, wie aus 50—60%iger oder Saprol. Eine Herstellung des Saprols

aus 100%ig. Carbolsäure, wie es früher von NÖRDLINGER geübt wurde, empfiehlt sich daher nicht, da es das Präparat nur verteuern würde. Bei der Umwandlung der rohen Carbolsäure, deren Entflammungstemperatur bei 84—86° C., und deren Entzündungstemperatur bei 93—97° C. liegt, in Saprol werden durch den Zusatz von Mineralöl, dessen Entflammungs-, bezw. Entzündungstemperatur 150, bezw. 171° C. ist, diese beiden Punkte höher gerückt, die Carbolsäure also schwerer brennbar gemacht, so daſs ein Saprol von D. 0,98 einen Entflammungspunkt von 90° und eine Entzündungstemperatur von 102° besitzt. Von einer Feuergefährlichkeit kann also weder bei der rohen Carbolsäure, noch weniger beim Saprol die Rede sein (KEILER, **93.** I. 890). (Arch. Hyg. **18.** 35—50. Bakter. Lab. der Königl. techn. Hochschule Stuttgart.) PROSKAUER.

Max v. Pettenkofer, *Über die Cholera von 1892 in Hamburg und über Schutzmaſsregeln.* Vf. sucht die von KOCH und REINKE vertretenen Ansichten über die Entstehung der Cholera in Hamburg zu widerlegen und letztere vom lokalistischen Standpunkte aus zu erklären. Wenn in Hamburg doch Thatsachen gefunden sein sollen, welche auf eine Mitwirkung der Wasserleitung hinweisen, so brauche man noch nicht daran zu denken, daſs dieses W. dadurch gewirkt habe, daſs es getrunken wurde. Es kann ebenso als Nutzwasser, womit man Boden, Hof und Haus verunreinigt, wirken; hier erst entwickeln sich die Infektionskeime, welche aus dem W. stammen, zu einer infektionstüchtigen Menge. Wie in München und Havre kann der Cholerakeim auch in Hamburg auf anderem Wege, als durch die Wasserleitung verbreitet worden sein und das unreine W. die Wohnungen, jedenfalls einzelne Teile derselben mit für den Keim günstigem Nährmaterial imprägniert haben. Das W. verdunstet, und sein an organischen Stoffen reicher Rückstand bildet einen günstigen Nährboden für den Cholerakeim.

Die Statistik der Cholera in Preuſsen von 1848—1859 zeige, daſs die Frequenz, der epidemische Charakter der Cholera, unmöglich von der Ggw. oder Abwesenheit des Kommabacillus allein abzuleiten sei, weil dieser ja in Preuſsen von 1848—1859 zu jeder Zeit zugegen war, u. dennoch sich die Krankheit bald epidemisch, bald nur sehr sporadisch zeigte. Während die Kontagionisten sich bei der Verbreitung der Cholera mit dem x (Kommabacillus) und dem z (individuelle Disposition der Personen) begnügen, lassen sie das y, d. s. die zeitlichen und örtlichen Verhältnisse ganz auſser Acht, und gerade im y liege der epidemiologische Schwerpunkt. Wo y nicht vorhanden sei, da entstünden keine Epidemien, selbst wenn viel x hinkommt u. viel zugegen ist. Für das y spielen gewisse Bodenverhältnisse, wie Feuchtigkeit, Imprägnierung mit den Abfällen des menschlichen Haushaltes, Besprengen des Bodens oder Putzen der Häuser mit unreinem W., Mängel im Bauwesen etc. eine wichtige Rolle. Hierauf habe man die Assanierungsmaſsregeln zu richten.

Verfasser spricht sich gegen die — wie er meint, von den Kontagionisten — befürworteten prophylaktischen Maſsregeln gegen die Cholera aus. Er bezeichnet dieselben als einen „Pilzfang“. Er hält den wirklichen Infektionsmodus bei der Cholera für ebenso unbekannt, wie bei vielen anderen Infektionskrankheiten. Mehr Erfolg, wie Maſsregeln gegen x, versprechen solche gegen y und z. Gegen die individuelle Disposition wirkt erfahrungsgemäſs alles, was die Gesundheit hebt und stärkt, gute Ernährung, Kleidung und Wohnung, und namentlich Reinlichkeit in jeder Beziehung, Vermeidung von Exzessen und von allem, was Diarrhöen geneigt macht. Die vom lokalistischen Standpunkte empfohlenen Maſsregeln sind nicht erst während, sondern schon vor der Entstehung von Epidemien zu ergreifen. Die Assanierung der menschlichen Wohnorte ist das Hauptschutzmittel gegen Cholera. Orte mit guter Hausentwässerung, reinem W., durch Drainagevorrichtungen u. Abfuhr rein gemachtem Boden u. dgl. m. haben wenig zu fürchten, wenn ihnen auch die

Cholera eingeschleppt wird. Verfasser ist für völlige Freigebung des menschlichen Verkehres, „weil derselbe doch nicht pilzdicht zu gestalten ist, und die Prohibitivmafsregeln im ganzen mehr schaden, als nützen.“ (Arch. Hyg. **18**. 95—132. Riva.)

PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Experimentelle Studien über den Einfluſs technisch u. hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus.* Vf. hat Verss. in den Kocherräumen der Sulfitcellulosefabrik in Aschaffenburg angestellt. Ein Gehalt von 0,2‰ SO_2 ist selbst für den Ungewohnten noch leidlich erträglich, Dosen von 0,03—0,04‰ sind dagegen dem Ungewohnten so unangenehm, daſs die Arbeit dabei wesentlich gestört wird, und daſs ein Aufenthalt für längere Zeit nicht unbedenklich erscheint. Reizsymptome von Seiten der Augen traten dabei nicht ein; dieselben fehlen auch bei HCl, sind dagegen bei Chlor, NH_3, Br, H_2S sehr quälend. Nachwirkungen nach Verlassen der Räume wurden nicht beobachtet. Beamte und Arbeiter der Fabrik, die an SO_2 gewöhnt sind, waren weniger empfindlich; auf dieselben wirkten Dosen von 0,03—0,04‰ ebenso, wie auf den Vf. u. seine Assistenten solche von 0,01—0,02‰. Die Arbeiter der Fabrik sehen gesund u. kräftig aus, so daſs Vf. aus seinen gesamten Beobachtungen den Schluſs ziehen kann, daſs eine Gesundheitsschädigung im Betriebe der Sulfitcellulosefabrikation durch SO_2 nicht vorkomme. (Arch. Hyg. **18**. 180—91. Hyg. Inst. Würzburg.)

PROSKAUER.

Raoul Rouma, *Das Hungerbrot in Ruſsland während der Hungersnot 1891 bis 1892.* Vf. analysierte fünf Proben von Hungerbroten: I aus Roggen, Buchweizen, Hafer u. einem „roten Kraut“, das vom Vf. nicht genauer angegeben ist, hergestellt; II Samen von Melde (Chenopodium viride); III Roggenmehl, Melde, Kartoffeln; IV Roggenmehl, Melde, Kartoffeln, rotes Kraut; V $^3/_4$ Melde, $^1/_8$ Kartoffeln, $^1/_8$ Roggenmehl. Um eine innigere Vermischung mit dem Mehl herzustellen, wurden die Stoffe gequetscht, gekocht oder zerrieben. Mehle wurden in verschiedenen Mengen dem Teige zugesetzt, je nachdem mehr Getreide geerntet oder mehr Unkraut gewuchert war. Alle Proben sahen nicht wie Brot, I und II „wie Baumrinde oder getrockneter Dünger“ aus.

Probe	Eiweifssubstanzen	Fett	Stärke u. Dextrin	Cellulose	Asche
I	10,25%	0,95	36,55	32,05	20,21
II	11,30 „	3,89	42,95	25,72	10,14
III	15,35 „	2,27	58,31	16,46	7,61
IV	13,75 „	1,10	45,59	26,31	13,25
V	15,30 „	2,18	45,89	27,34	8,09
Gewöhnliches russisches Brot	12,75 „	1,12	78,86	2,71	2,65

Das Brot ist wenig porös, setzt also dem Eindringen der Verdauungssäfte einen ziemlich grofsen Widerstand entgegen und vermindert so seine Assimilierbarkeit. Dann endlich wirken die vielen überhaupt nicht resorbierbaren Bestandteile, wie die ganzen Meldekörner mit ihrer sehr dicken Hülle, Stroh, Verunreinigungen anderer Art etc. auf den Darm in hohem Grade reizend, beschleunigen die Peristaltik, führen dadurch eine schnellere Verdauung herbei und verkürzen so die Zeit, welche sonst zur Resorption verwendet wird, um ein Bedeutendes. Das Hungerbrot hat also einen sehr mäfsigen Nährwert, was auch aus der Morbiditätsstatistik, die eine hohe Zahl von Krankheiten des Verdauungstraktus aufweist, hervorgeht. (Rev. d'Hyg. **15**. 3; Hyg. Rundsch. **3**. 617—18.)

PROSKAUER.

F. Nothwang, *Über die Veränderung, welche frisches Fleisch und Pökelfleisch beim Kochen und Dünsten erleiden.* Vf. berechnet aus seinen analytischen Befunden, daſs beim Kochen und Dünsten von frischem Fleisch etwa 50—60% an Extrakt und

von der Gesamt-P_2O_5 etwa 35% — also ganz bedeutende Mengen — verloren gehen. Pökelfleisch büßt beim Kochen und Dünsten ebenfalls nochmals an Extrakt und P_2O_5 ein, so daß, wenn man den Verlust, welchen dasselbe beim Kochen erleidet, zu dem addiert, welchen es durch Pökeln erfährt, der Gesamtverlust noch den übersteigt, welchen gewöhnliches Fleisch durch Kochen und Dünsten erleidet. Pökelfleisch stößt bei den letztgenannten Zubereitungsverfahren bedeutende Mengen Kochsalz aus, und zwar mehr beim Kochen im W., als beim Dünsten.

100 g frisches Fleisch erleiden folgende Gewichtsänderungen: beim Pökeln 67 bis 78%, beim Kochen 49—51%, beim Dünsten 43—49%. (Arch. Hyg. **18**. 80—93. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Fälschungen *in Belgien.* Als verfälscht wurden im Juli beanstandet: Bier, Butter, Milch, Cichorie, Bohnen, Kaffee und Senf. Außerdem wurden Trinkwässer und eine große Reihe von Fleischwaren und Fischen als ungenießbar und gesundheitsschädlich verworfen. (Rev. intern. falsific. **7**. 1. Brüssel. Städt. Lab.) HEFELM.

Max de Nansouty, *Fälschungen in Frankreich. Sämereienschwindel.* Vf. bespricht den großen Unfug im Handel mit Sämereien in Frankreich und beklagt den Mangel einer ständigen amtlichen Kontrolle. Die Sämereien sind vielfach mit Unkrautsamen überladen, mit fremden Samen verfälscht oder mit altem, taubem Samen vermischt. Auf diese mißlichen Zustände glaubt Vf. in erster Linie die geringe Rentabilität landwirtschaftlicher Arbeit zurückführen zu müssen. (Deutschland besitzt bekanntlich in Tharand eine Samenkontrolle-Station. D. Ref.) Zur Abhilfe dieses Unfugs fordert Vf. zunächst weitgehende, zahlenmäßige Garantieleistung seitens der Händler. — Im Anschluß an vorstehende Mitteilungen werden einige Fälle erwähnt, bei denen es gelang, die Fälscher gerichtlich zu bestrafen. (Rev. intern. falsific. **7**. 2—4.) HEFELMANN.

Tramard, *Verfälschung von Eigelb.* Behufs Maskierung eines erheblichen Zusatzes von W. u. NaCl war Eigelb künstlich mit einem Teerfarbstoff gefärbt worden. Das für kosmetische Zwecke bestimmte Eigelb färbte die Haut rosa. (In Eierseife, die viel Eigelb enthalten sollte, fand Vf. nur eine Spur Eigelb, dagegen viel Methylorange, kenntlich an der Rosafärbung auf Zusatz von Säuren.) (Rev. intern. falsific. **7**. 4—5.) HEFELMANN.

Schaffer, *Fälschungen in der Schweiz.* Als verfälscht oder verdorben wurden befunden: Bier, Branntwein, Backwaren, Butter, Puder-Kakao, Cognak, Essig, Farbstoffe, Honig, Kaffee und Kaffeesurrogate, Salz, Liköre, Mehl, Milch, Pfeffer, Rum, Safran, Seife, Senf, Nährfette und Speiseöle, Stanniol, Thee, Gewebe, Mineralwasser und Wein. — *Brot.* Der Wassergehalt schwankte von 33,8—40,3%. Die Brote mit den extremen Werten waren aus demselben Mehl gebacken und hatten dasselbe Aussehen, so daß wahrscheinlich nur die Backtemperatur verschieden war. Als höchsten Wassergehalt möchte Vf. 40% festlegen. — *Milch* war mit 15—60% W. verfälscht oder abgerahmt. In den meisten Fällen wurden die Fälscher bestraft. — *Wein.* Neben fehlerhaft gallisierten, gewässerten Weinen kamen auch reine Artefakte zur Unters. Um sich beim Handel mit gallisierten Weinen vor Bestrafung zu schützen, „deklarieren" manche Händer solcher Weine durch das Wort: „gall", das dem Konsumenten unverständlich ist. Die Süß- und Medizinalweine aus Ungarn etc. waren meistens Kunstprodukte aus ordinären Weinen, Zucker oder Rosinen u. a. (Forts. folgt). (Rev. intern. falsific. **7**. 5—7. Bern. Katons-Lab.) HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

P. Woltering, *Über Milchzucker.* Es finden sich im Handel zwei Sorten Milchzucker, gewöhnlicher und recristallisatum. Obwohl beide Sorten chemisch den An-

forderungen der Pharmakopöe entsprechen, wird doch der gewöhuliche von Kindern (als Zusatz zu verd. Kuhmilch) nicht so gern genommen und auch nicht so gut vertragen. Vf. fand nun, daſs mit gewöhnlichem Milchzucker versetzte verd. Kuhmilch, im Soxhlet sterilisiert und dann 5 Tage im Brutapparat bei 40° gelassen, vollständig verdorben war, mit reinem Milchzucker versetzte Milch unter denselben Bedingungen vollständig gut blieb. Er schlägt daher vor, diese Probe auf die Brauchbarkeit des Milchzuckers zu machen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 257—58.) MUHLERT.

Marpmann, *Ein neues Rohkresol des Handels in alkalischer Lösung.* Rohkresole von der Firma PAULCKE, welche in Natronlauge l. gemacht sind, wurden vom Vf. auf ihre antiseptischen und desinfizierenden Eigenschaften untersucht. Ein Gehalt der Gelatine von 0,1% Kresolen war entwicklungshemmend für fast alle pathogenen Keime, nur der Staphylococcus pyogenes albus und flavus, der Diphtheriebacillus u. einige Saprophyten kamen erst bei 1% Rohkresolgehalt in der Gelatine nicht mehr zur Entwicklung. Aber auch desinfizierend wirken die Rohkresole, und zwar schon in Lösungen von 1%. (Die Anordnung der Versuchen ist aber keine einwandsfreie zu nennen. D. Ref.) Vf. empfiehlt das Präparat zur Desinfektion von Abwässern, zum Inhalieren u. dgl. m. (Apoth.-Ztg. **8**. 404—5. Leipzig.) PROSKAUER.

J. Biel, *Über Carbolschwefelsäure.* Das deutsche Reichsgesundheitsamt empfahl 10 Vol. sogen. 100%ig. roher Carbolsäure mit 5½ Vol. konz. H_2SO_4 unter Abkühlung zu mischen und erst nach dreitägigem Stehen zu benutzen. In Rufsland ist ein Gemisch aus drei Gewichtsteilen 50%ig. (neuerdings 100%ig.) roher Carbolsäure und einem Gewichtsteil konz. H_2SO_4 vorgeschrieben, das nicht vor drei Tagen zu benutzen ist. ERNST LAPLACE, der zuerst auf die aufserordentlich stark desinfizierenden Eigenschaften der durch H_2SO_4 l. gemachten rohen Carbolsäure hingewiesen hat, stellte eine Mischung aus gleichen Voll. 25%ig. Carbolsäure und konz. H_2SO_4 und nachfolgendem Erhitzen her. C. FRÄNKEL fand, daſs Abkühlen bei der Darst. des Gemisches ein kräftiger wirkendes Desinfiziens liefere. — Vf. prüfte folgende Gemische: A. Mischungen gleicher Gewichsteile Phenol u. konz. H_2SO_4. — Mischungen gleicher Gewichtsteile von Kresol (K. 195—205°) und konz. H_2SO_4. — C. Mischungen von drei Gewichtsteilen sogen. 100%ig. roher Carbolsäure mit 1—3 Gewichtsteilen konz. H_2SO_4. — D. Mischungen von drei Gewichtsteilen offic. 50%ig. roher Carbolsäure und 1—3 Gewichtsteilen konz. H_2SO_4. In fast allen Fällen wurde die Mischung unter starker Abkühlung vollzogen und das Produkt nach dreitägigem Stehen untersucht, und zwar nach folgendem Gange: 50 ccm der Mischung wurden im graduierten Cylinder mit 450 ccm W. verd., gut durchgeschüttelt u. die Mischung über Nacht stehen gelassen. Die unl. harzartigen Stoffe setzten sich entweder unten oder oben ab u. wurden gemessen. Zur Bestimmung der Kresolsulfosäure wurde eine gewogene Menge des Präparates mit der zweifachen Menge mit W. angeriebenem $BaCO_3$ gemischt, filtriert, gründlich ausgewaschen und im Filtrat Ba h. mit verd. H_2SO_4 gefällt. 233 Teile $BaSO_4$ entspr. 376 Teilen Kresolsulfosäure. — Die freie H_2SO_4 wurde bestimmt, in dem ca. 4 g mit W. zu 100 ccm gel. und je 25 ccm der Lösung h. mit einem Überschufs von $BaCl_2$ gefällt wurden. Das Verf. liefert brauchbare Resultate.

Bei A wurde nach drei Tagen ein Gemisch erhalten mit 15% freier H_2SO_4 und 59% Phenolsulfosäure; bei B Gemische, wenn unter Abkühlung gearbeitet wurde, mit 14—18% freier H_2SO_4 und 60—66% Kresolsulfosäure, nach LAPLACE eine Mischung mit 9½% freier H_2SO_4 und 76% Kresolsulfosäure; bei C Gemische mit 13—20% freier H_2SO_4 und 18—55% Kresolsulfosäure, je nach der Menge der verwendeten H_2SO_4; bei D Gemische mit 6—36% Kresolsulfosäure, je nach der Menge der verwendeten H_2SO_4, beim Arbeiten unter Kühlung, mit 48% Kresolsulfosäure nach LAPLACE's Verf. — Aus seinen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Zwischen

den Gemischen von Phenol und H_2SO_4 und von Kresol und H_2SO_4 besteht vollkommene Analogie. — 2. Das analytische Verf. Vfs. ist für Carbolschwefelsäuregemische durchaus brauchbar. — 3. Das Mischungsverhältnis: 3 Gewichtsteile 50%ig. roher Carbolsäure und ein Gewichtsteil konz. H_2SO_4 gestattet durchaus nicht, die Desinfektionskraft der in der rohen Carbolsäure enthaltenen Kresole auszunützen, da nur 8% dieser Mischung in W. l. sind und 92% als teerartiger Rückstand verloren gehen. — 4. Gröfserer H_2SO_4-Zusatz vermehrt die Menge des Löslichen. Das nach C. FRÄNKEL's Angaben dargestellte Präparat aus gleichen Teilen roher 50%ig. Carbolsäure und H_2SO_4 entspricht allen Anforderungen. Das LAPACE'sche Verf. — Erwärmen — giebt die gröfste Menge Kresolsulfosäure. Da aber den nach FRÄNKEL unter Abkühlung bereiteten Präparaten stärker desinfizierende Eigenschaften zukommen, so ist das FRÄNKEL'sche Verf. allen anderen vorzuziehen. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 517—20.) HEFELMANN.

Schiller-Tietz, *Ist Kreolin ungiftig?* Nach Verfassers Ansicht kann es ein absolut ungiftiges und dabei doch energisch wirksames Desinfiziens und Antiseptikum nicht geben, und ein solches zu finden, wird stets ein vergebliches Bemühen sein. Es ist nicht einzusehen, warum ein Stoff, der das Protoplasma einzelliger Organismen abzutöten vermag, nicht auch das Protoplasma höchst entwickelter Organismen unter bestimmten Bedingungen zu schädigen im stande sein soll. Es wird also darauf ankommen, dafs das Antiseptikum nur in derjenigen Dosierung und Anwendungsweise, die praktisch in Frage kommen, die Gesundheit von Menschen und Tier nicht gefährdet. Vf. führt eine Reihe von Daten aus der über Kreolin vorliegenden Litteratur an, um der Angabe von DAHMEN gegenüber (S. 333) darzuthun, dafs das Kreolin nicht ungiftiger sei, als eine Reihe anderer Antiseptika. Nach REMOUCHAMPS und SUGG ist z. B. die toxische Dosis Carbolsäure 0,3 g pro Kilogramm Tier, bei Kreolin 1,1 g und bei Lysol 2,3 g, womit die Versuchsergebnisse Anderer übereinstimmen. (Pharm. Ztg. **38**. 430—31.) PROSKAUER.

Max Dahmen, *Lysol und Kreolin Pearson.* Vf. bleibt entgegen der Ansicht von SCHILLER-TIETZ (vgl. vorstehend. Ref.) bei seiner Behauptung, dafs das Kreolin ungiftiger als das Lysol sei. Er beruft sich hierbei aufser auf eigene Erfahrungen u. a. auf die Äufserungen von W. REUSS (Seite 601) über die Zus. der Kreoline und von KORTÜM (Berl. Klin. W. 1893. Nr. 4). Letzterer fand, dafs eine ziemlich grofse Quantität Kreolin Pearson (60 g) noch keine üble Wirkung beim Menschen äufsert. Dagegen hält er das Lysol für giftig und sucht diesen Ausspruch ebenfalls durch Litteraturangaben zu erhärten. In letzter Zeit hat das Kreolin noch dadurch eine Verbesserung erfahren, dafs dasselbe als ein in W. l. Präparat hergestellt wird. (Pharm. Ztg. **38**. 478—80. Crefeld.) PROSKAUER.

Max Gruber, *Über die Löslichkeit der Kresole in Wasser und über die Verwendung ihrer wässerigen Lösungen zur Desinfektion.* Bisher hatte man die Kresole (o- u. p-Kresole, „100%ige rohe Carbolsäure") durch Zusätze, z. B. von Schwefelsäure oder Seifen in Lsg. zu bringen gesucht. Über die Löslichkeit der Kresole selbst liegen nur Verss. von HENLE (**89**. II. 102) u. PROSKAUER (vgl. NOCHT, **90**. I. 412) vor. Über die desinfizierende Wirksamkeit solcher wss. Lsgg. ist wenig gearbeitet worden. Die Wasserlöslichkeit von o-Kresol ergab sich in Volumprozente zu 2,5%, des m-Kresols zu 0,53, des p-Kresols zu 1,8, eines Kresolgemisches aus Toluidin zu 2,2% und eines solchen aus Teeröl zu 2,36—2,55%. Eine Lsg. von 9 Volumprozenten Teerölkresol in W. tötete den M. pyog. aureus binnen $^1/_2$ Minute; eine 0,5 volumprozentige Lsg. in 10—12 Minuten und den Choleravibrio in 1—2 Minuten. Die 1%ige Lsg. ist besonders für die chirurgische Antiseptik vorteilhaft; sie besitzt gewisse Vorteile vor den Carbolseifenlsgg., vor dem Solveol und besonders vor dem Sublimat, dessen Giftigkeit zur Vorsicht bei seiner Verwendung mahnt. Eine stärkere

Verdünnung des Kresolöles oder der 100%igen Carbolsäure, als 1% ist als wenig wirksam zu bezeichnen. (Arch. Hyg. **17**. [Jubelband] 618—25. Hyg. Inst. Wien.) PROSKAUER.

H. Thoms, *Über Dulcin.* In der letzten Abhandlung Vfs. (S. 231) wurde mitgeteilt, daſs Di-p-phenetolcarbamid durch Harnstoff in 2 Mol. Dulcin übergeführt wird, indem nach Ansicht Vfs. „eine Auswechselung analoger Atomkomplexe zwecks Herstellung eines Gleichgewichtszustandes stattfindet". Weiter zeigte sich nun, daſs auch Ammoniak das Diphenetolcarbamid unter Abspaltung von Phenetidin in Dulcin überführt. Da nun bekanntlich Harnstoff bei höherer Temperatur in Cyanursäure u. Ammoniak zerfällt, wäre es möglich, daſs in eingangs erwähnter Rk. zunächst Phenetidin sich bildete, welches dann durch die Cyanursäure in Dulcin übergeführt wurde. Dahin zielende Verss. zeigten jedoch, daſs Cyanursäure weder auf Diphenetolcarbamid, noch auf Phenetidin einwirkt.

Da für die praktische Verwendung des Dulcins von Wichtigkeit ist, ob dasselbe Kochen seiner wss. Lsg. verträgt, stellte Vf. diesbezügliche Verss. an. Es ergab sich, daſs ziemlich rasch eine teilweise Zers. in Ammoncarbonat und Diphenetolcarbamid erfolgt, dessen Menge nach 12-stündigem Erhitzen der ca. 2%igen Lsg. ca. 27% des angewandten Dulcins betrug. Setzt man von vornherein der Lsg. Ammoncarbonat zu, so wird die Zers. verzögert, aber nicht verhindert. A. hemmt gleichfalls die Zers. beim Kochen. Nach diesen Erfahrungen ist das Di-p-phenetolcarbamid als das stabilere Substitutionsprod. zu bezeichnen.

In der an den Vortrag sich schlieſsenden Debatte behauptet **Weigle**-Nürnberg, daſs das Dulcin den gleichen faden Geschmack besitzt, wie das Saccharin, was Vf. bestreitet.

Nach **Kossel, Ewald** und **Stahl** ist das Dulcin in den Mengen, in denen es praktisch verwendet wird, unschädlich. (Pharm. Centr.-H. **34**. 350—52. 21/9. [11/9.*]; Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Ärzte. Nürnberg.) MUHLERT.

Paul Spehr, *Teer, Pix liquida, als Desinfektionsmittel.* In einer Versammlung war NENCKI's Ansicht angezweifelt worden, daſs etwa im Teer vorhandenes Phenol durch h. W. entzogen werden könne. Vf. ist der Ansicht, daſs etwa vorhandenes Phenol aus dem Teer schon durch k. W. extrahiert werde. Die meisten flüss. Teersorten des Handels enthalten gar kein Phenol oder doch nur in so geringer Menge, daſs die desinfizierende Kraft des Teeres nicht dem Phenol zuzuschreiben ist. Wird Holz, das bekanntlich höchstens Spuren von Phenol enthält, wie es meist geschieht, einer Dest. bei einer allmählich innerhalb eines langen Zeitraumes gesteigerten Temperatur unterworfen, so entsteht Phenol entweder gar nicht oder doch nur in äuſserst geringer Menge; selbst bei rascher Destillation, wo sich Phenol bilden könnte, würde Phenol im Teer nicht verbleiben, sondern mit den Wasserdämpfen entweichen. Phenol konnte in keiner vom Vf. unters. Probe nachgewiesen werden. Die Angabe, daſs Teer 3 bis 5% Phenol enthalte, beruht auf einem Irrtum und bezieht sich vielleicht auf Kresole oder phenolartige Körper überhaupt. Etwa im Teer vorhandenes Phenol läſst sich sowohl durch k. wie h. W. ausschütteln, in den wss. Extrakten aber wegen Ggw. anderer weit extrahierter Stoffe durch Farbenrkk. nicht nachweisen. (Schluſs folgt.) (Pharm. Z. f. Rufsland. **32**. 595—96.) HEFELMANN.

Klebs, *Antidiphtherin.* Das Präparat ist aus Kulturen der Diphtheribacillen auf flüssigem Nährboden gewonnen und soll die Eigenschaft besitzen, Diphtheriebacillen zu töten, mit denen es zusammenkommt, nicht allein im Reagensglase, sondern auch im tierischen Körper. Nach Anwendung des Antidiphterins bei diphtheriekranken Menschen geht das Fieber in 24—48 Stunden ausnahmslos herunter, während die Membranen in dieser Zeit ohne jede andere Einw. zerfielen. Damit war zumeist der Krankheitsprozeſs getilgt. Das Präparat kommt in zwei Konzentrationen in den

Handel, welche der zwei- und vierfachen Kulturfl. entsprechen. Die stärkere dient für die lokale Behandlung. Die Abtötung der Bacillen in den Kulturen wird durch o-Kresol bewirkt, das Präparat selbst enthält noch 0,2% des letzteren, aufserdem etwas Glycerin in Lsg. (Sep. MERCK. Nr. 77. Juni. Darmstadt.) PROSKAUER.

E. Merck, *Asaprol.* Dasselbe ist die Ca-Verb. des β-Naphtolschwefelsäureesters von der Zus. $(C_{10}H_7SO_4)_2Ca + 3H_2O$. Es bildet ein weifses bis leicht rötlich gefärbtes, geruchloses Pulver, von anfänglich bitterem, hinterher süfslichem Geschmacke; es ist unl. in Ä. 100 Teile W. von 15° l. 167 Teile Asaprol, 100 Teile k. A. 50 Teile des Präparates; Fe_2Cl_6-Lsg. erzeugt in wss. Lsgg. eine blaue Färbung. In seiner antiseptischen Wirkung gleicht es nach BANG dem Natriumsalicylat; auch wird es, wie dieses, durch die Nieren ausgeschieden. Von französischer Seite ist es als treffliches Antipyretikum und analgetisches Mittel empfohlen worden. Bei seiner Verordnung sind l. Sulfate, Natriumdicarbonat, Jodkalium auszuschliefsen, da dieselben Zers. des Asaprols herbeiführen. (Sep. MERCK. Nr. 88. Darmstadt.) PROSKAUER.

Arnold Keiler, *Saprol, ein neues Desinfektionsmittel.* (Arch. Hyg. **18**. 57—79. Hyg Inst. Berlin. — C. **93**. I. 890.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Julius Stoklasa, *Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten.* Vf. weist nach, dafs bei Einw. von Monocalciumphosphat auf kohlensauren Kalk bei Ggw. von W. je nach dem molekularen Verhältnis beider Salze folgende Rkk. verlaufen:

$$CaH_4(PO_4)_2.H_2O + CaCO_3 + 2H_2O = 2(CaHPO_4.2H_2O) + CO_2,$$
$$CaH_4(PO_4)_2.H_2O + 2CaCO_3 = Ca_3(PO_4)_2.2H_2O + 2CO_2 + H_2O.$$

Es entsteht also entweder Di- oder Tricalciumphosphat (vgl. RITTHAUSEN, **77**. 595; WEILANDT, **87**. 1114). (Landw. Vers.-Stat. **42**. 439—57. 2/9.) SACHSSE.

Theodor Meyer, *Phosphorsaures Kali als Dünger.* K-Phosphat, KH_2PO_4, ist von den Agrikulturchemikern namentlich zum Düngen für ganz besonders empfindliche und wertvolle Kulturen, wie Obst, Wein, Tabak, Hopfen, Gemüse etc., empfohlen worden. Gegenüber anderen Düngemitteln zeigt es, abgesehen noch von der Reinheit, folgende Vorzüge: 1. Es enthält K_2O und P_2O_5 in denkbar innigster Vereinigung, was zumal bei Trockenheit des Bodens für die Pflanzenernährung sehr wichtig ist. 2. Da es nicht ätzt und ll. in W. ist, so bildet es für sich oder in Verb. mit $NaNO_3$ einen ausgezeichneten Kopfdünger, mit dem man zurückgebliebenen Pflanzen noch nachträglich aufhelfen kann. — Bisher wurde KH_2PO_4 im grofsen durch Sättigen von Pottasche mit Phosphorsäure dargestellt. Das Fabrikat enthielt aber sehr viel unl., d. h. mit Fe u. Al verb. P_2O_5, ferner auch in W. unl. KPO_3. Im Jahre 1886 empfahl Vf. das sog. Kaliumsulfophosphat, $KHSO_4.KH_2PO_4$, ein einfaches Additionsprod. von K_2SO_4 und H_3PO_4. Man l. zur Darst. des Präparats im Grofsen K_2SO_4 in der dünnen H_3PO_4 von 14° Bé., wie sie durch Auslaugen von Phosphaten mit verd. H_2SO_4 gewonnen wird, dampft die Lsg. bis zum K. 110° ein und läfst sie in flachen Kästen erstarren. Die M. enthält neben 26% K_2O und 24% P_2O_5 noch 28% SO_3, immerhin weit weniger SO_3 als Superphosphat, K_2SO_4 u. Kainit. — Um ein höher konz. Fabrikat zu erhalten, versuchte Vf., die Hälfte der SO_3 des $KHSO_4$ durch $CaCO_3$ abzustumpfen:

$$K_2SO_4 + 2H_3PO_4 + CaCO_3 = 2KH_2PO_4 + CaSO_4 + CO_2,$$

Allein diese Rk. verläuft sehr unvollständig und unter Bildung von unl. Ca-Phosphat. Vf. kombinierte darauf dieses Verf. mit dem der Nutzbarmachung von *Kreide-*

phosphaten („craye grise"), die bei 30—40% Ca-Phosphat noch 40—50% $CaCO_3$ enthalten und bisher im Grofsen noch nicht erfolgreich verarbeitet werden konnten. Als Filterrückstand bei diesem kombinierten Verf. erhält man ein Gemisch von $CaSO_4$ und $Ca_2P_2O_8$, das als Rohmaterial für die H_3PO_4-Darst. noch gut zu verwerten ist und nicht ausgewaschen zu werden braucht, da das anhaftende KH_2PO_4 wieder samt der H_3PO_4 in den Prozefs zurückkehrt. — Zur Ausführung des Prozesses wird in einem mit Rührwerk versehenen, ausgebleiten Behälter ein abgemessenes Volum ca. 10%ig. H_3PO_4-Lsg. eingegossen, die entsprechende Menge K_2SO_4 darin gel. und sodann unter Rühren das freie gemahlene Kreidephosphat in berechneter Menge langsam zugegeben. Nach Verlauf einer Stunde ist die Rk. beendet, und die Lsg. wird dann durch Monstrepressen vom Rückstande getrennt und mit Dampf bis zur Breikonsistenz eingedampft. Schliefslich wird das Salz bei 70—80° getrocknet und durch Desintegratoren gepulvert. Der Rückstand fällt sofort aus der Filterpresse in einen verbleiten Bottich, wo er mit H_2SO_4 zers. wird. Der Rückstand von der H_3PO_4-Lsg. gelangt als Düngegips auf die Halde. — Das KH_2PO_4 enthält 38—40% P_2O_5, fast völlig in W. l., und 31—33% H_2O, daneben noch einige Prozente SO_3, CaO etc. — Herm. v. Liebig suchte KH_2PO_4 durch Umsetzen von K_2SO_4 mit in HCl gel. $Ca_2P_2O_8$, Lutscher durch Umsetzen von K_2SO_4 mit in SO_2 gel. $Ca_2P_2O_8$ darzustellen, jedoch ohne technischen Erfolg. Das Salzbergwerk Neustafsfurt bezweckt nach einem patentierten Verf. die Darst. von KH_2PO_4 aus H_3PO_4 und KCl; die Schwierigkeit der Austreibung der HCl und der Verhütung einer Bildung von unl. KPO_3 soll überwunden worden sein. — Einige praktische Düngungsverss. bei Getreide und Erdbeeren lassen erwarten, dafs KH_2PO_4 eine wichtige Rolle auf dem Düngermakt spielen wird. (Chem.-Ztg. **17**. 1267—68.) Hefelmann.

A. Stutzer, *Das Ausstreuen der Dünger.* Vf. behandelt die Frage, welche Dünger zusammen, und welche nur einzeln ausgestreut werden dürfen. Der Chilisalpeter kann mit allen anderen Düngern gleichzeitig gegeben werden. Düngemittel, die Ammoniaksalze enthalten, dürfen natürlich nicht mit Kalk, Mergel, Asche, Thomasschlacke gemischt werden. Die Löslichkeit der Phosphorsäure der Superphosphate u. der Präzipitate nimmt in Berührung mit denselben Stoffen ab. Die Kalisalze beeinflussen weder die Phosphorsäure-, noch die Stickstoffdünger. (Deutsche landw. Presse **19**. Nr. 72; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 652—54. Oktober. Sachsse.

J. H. Vogel, *Bemerkung zu Vorstehendem.* Vf. hält die gleichzeitige Anwendung von Mergel und Asche mit ammoniakhaltigen oder leicht ammoniakbildenden Düngern nicht nur für unbedenklich, sondern bei schwefelsaurem Ammoniak u. bei Ammoniaksuperphosphat sogar für nützlich. Auf feuchtem Boden ausgestreut, tritt kein N-Verlust ein. Derselbe ist nur dann möglich, wenn das Gemenge von Mergel oder Asche mit den bezeichneten Düngemitteln lange Zeit auf fester, trockener Unterlage den glühenden Sonnenstrahlen ausgesetzt bleibt. (Deutsche landw. Presse **19**. Nr. 72; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 653. Oktober.) Sachsse.

Edler, *Düngungsversuch mit Kartoffeln.* Vf. stellte vergleichende Verss. über die Wirkung von Kali, Stickstoff und Phosphorsäure an. Durch Kali wurde in allen Fällen der Knollenertrag bedeutend gesteigert. Der Stickstoff vermochte weder für sich allein, noch im Vereine mit Phosphorsäure die Ernte zu erhöhen, äufserte dagegen eine recht beträchtliche Wirkung, wenn er neben Kali gegeben wurde. Die Phosphorsäure äufserte keinerlei günstige Wirkung, sondern drückte sogar in fünf Fällen den Knollenertrag herab. Der Prozentgehalt an Trockensubstanz und Stärke wurde durch jede Düngung herabgedrückt, und zwar am meisten durch Stickstoff, weniger durch Kali, und am wenigsten durch Phosphorsäure. Die Unters. der geernteten Kartoffeln zeigte, dafs die Düngung mit Kali den Kaligehalt, die mit Stick-

stoff den N-Gehalt erhöhte, dafs aber die Phosphorsäuredüngung auf den Phosphorsäuregehalt ohne Einfluſs war. Vf. schlieſst daraus, dafs weder der Kali-, noch der N-Gehalt des Bodens genügend war, und dafs man somit aus der Analyse der Ernteprodd. einen Schluſs auf das Düngerbedürfnis des Bodens ziehen könne. (Hannoverscher Courier 1892; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 657—59. Oktober.) Sachsse.

C. M. Aikman, *Düngungsversuche bei Turnips.* Vf. wollte den Düngerwert von Thomasschlacke im Vergleich mit Superphosphat feststellen. Die Ernteerträge werden einfach tabellarisch ohne jede Erläuterung mitgeteilt. (Chemical News **67**. 55. 66. 89; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 659—61. Oktober.) Sachsse.

W. v. Knieriem, *Düngungsversuche.* Vf. hat zwei Düngungsverss. mit Klee und je einen mit Gerste und Kartoffel angestellt. Die Verss. mit Klee bezweckten, die Wirkung der Phosphorite mit der von Superphosphat und Thomasschlacke zu vergleichen. Das Phosphoritmehl zeigte sich sehr geringwertig, was Vf. mit dessen grober Mahlung erklärt. Die Kopfdüngung mit Thomasschlacke und Superphosphat ergab einen erheblichen Reingewinn. Auch die Kosten von Kainit plus Superphosphat sind mit groſsem Gewinn zurückerstattet, während die reine Kainitdüngung oder auch die Düngung Thomasschlacke plus Kainit durch die Ernte des ersten Jahres noch nicht bezahlt wurden. Bei den mit Gerste angestellten Verss. sollte hauptsächlich die Wirkung von Chilisalpeter, Hornmehl, Taubendünger und Rigaer Fäkalkompost geprüft werden. Bei Gerste gab nur das Hornmehl einen Reingewinn, Vf. empfiehlt daher das Hornmehl als ein ausgezeichnetes Stickstoffdüngemittel. Als sehr vorteilhaft hat sich auch der Rigaer Fäkalkompost erwiesen. Bei den Kartoffeln blieb das Hornmehl dagegen sowohl für sich allein, als mit Kainit, hinter dem Chilisalpeter und Taubendünger zurück. In kompleter Düngung hat das Hornmehl dagegen gleich gut wie die anderen N-haltigen Düngemittel gewirkt. (Baltische Wochenschrift 1892. 663—69; Bied. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 664—67. Oktober.) Sachsse.

Adolf Jolles, *Analyse von zehn ungarischen Bodenproben.* Vf. teilt die mechanische und chemische Zus. dieser Bodenproben mit. (Landw. Vers.-Stat. **42**. 409—20. 2/9.) Sachsse.

R. W. Bauer, *Die Beschaffenheit von Brunnenwässern im Gebiete des tiefgründigen Geschiebelehms.* Vf. teilt zwei Analysen von solchen Wässern mit, die aus Leipzig und dessen Umgebung stammten. (Landw. Vers.-Stat. **42**. 479. 2/9.) Sachsse.

R. W. Bauer, *Rosenboden.* Eine Rosenkultur bei Portitz nordöstlich von Leipzig zeigte viele eingegangene Setzlinge. Vf. untersuchte den Boden der Fehlstellen und der gesunden Kultur und glaubt, die zu sandige Beschaffenheit und den Mangel an Magnesia als Ursache für das Eingehen der jungen Rosen annehmen zu können. (Landw. Vers.-Stat. **42**. 479. 2/9.) Sachsse.

S. Jentys, *Der Einfluſs der Kohlensäure der Bodenluft auf die Pflanzen.* Die Anreicherung der Bodenluft an CO_2 zeigte sich bei den Verss. des Vfs. nicht so schädlich, wie bei den früheren Verss. von Boehm, der in der Entwicklung von Pflanzen einen bedeutenden Rückgang beobachtete, sobald die Bodenatmosphäre 2 bis 5% CO_2 enthielt. Trotzdem traten aber auch bei den Verss. des Vfs. nachteilige Einflüsse der CO_2 etwa von 5% an aufwärts hervor, namentlich bei Bohne, Roggen und Lupine, während der Weizen selbst bei 12% CO_2 in der Bodenluft nicht geschädigt wurde. Es scheint, als ob gewisse Pflanzen einen höheren Partialdruck der CO_2 in der Bodenluft besser ertragen, als andere. (Bull. de l'Academie des Sciences de Cracovic 1892. 306—10; Bied. Centr-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 706. Oktober.) Sachsse.

H. C. Prinsen Geerligs, *Einiges über die Düngung des Zuckerrohrs.* I. Über die Dungstoffe. Das Zuckerrohr wird auf Java fast ausschliefslich auf *Sawahgrund* gepflanzt, d. h. auf Boden, der mit dem von den Bergen kommenden Schlammwasser jedes Jahr einige Zeit überschwemmt wird. Man pflanzt ein Jahr Zuckerrohr u. zwei Jahre andere Gewächse, wie Reis etc. Der abgesetzte *Sawahschlamm* erfährt durch die Verwesung eine Veränderung, indem einmal die in W. u. dünnen SS. ll., d. h. für die Pflanze assimilierbaren Bestandteile zunehmen, und der N-Gehalt um das Doppelte bis Zehnfache sich vermehrt, so dafs er ca. 1,5—3% beträgt. Diese immense Zunahme ist bedingt durch die Entw. blaugrüner niederer Algen, welche nach SCHLOESING u. LAURENT (93. I. 52) befähigt sind, atmosphärischen Stickstoff aufzunehmen. Die Phosphors. ist in dem Schlamm in l. Form enthalten (ca. 2½%). Das Regenwasser, welches in den Tropen ca. 0,7 mg N im Liter enthält, führt dem Boden jährlich pro Quadratmeter 1 g N zu. Von *pflanzlichen Düngemitteln* werden beim Zuckerrohrbau angewandt vor allem verschiedene Ölpreſskuchen, so das sogen. boengkil katjang von Arachis Hypogaea (5—6% N), Ricinusölkuchen u. chinesisches boengkil (ca. 7% N) vom Samen der Sojapflanze), ferner die Reste der ausgelaugten Indigoblätter. Letztere sollten trocken aufbewahrt werden, da sie nafs in Fäulnis übergehen unter beträchtlichem Stickstoffverlust. Von tierischen Abfallstoffen kommen in Betracht gewöhnlicher Stallmist und Exkremente von Fledermäusen. Letztere enthalten ca. 3—4,5% N u. 1,7—3% P_2O_5. Schliefslich werden auch die veraschten Rückstände von der Zuckerfabrikation und die Filtrierrückstände zum Düngen des Zuckerrohres verwandt.

II. Die Zersetzung der Ölpreſskuchen im Boden. Die stickstoffhaltige Substanz der Preſskuchen geht durch die Verwitterung im Boden zuerst in Ammoniak, dann in Salpeters. über. Während der Ammoniakbildung finden Verluste an Stickstoff statt im Betrage von ungefähr 25% des Gesamtstickstoffs. Bei der Umwandlung von Ammoniaksalz in Nitrat finden, wie exakte Verss. Vfs. beweisen, keine Stickstoffverluste mehr statt. Frische boengkil wirkt rascher als alte und verliert weniger N. Ein gröfserer Fettgehalt hindert die Zers. nicht. Innerhalb 9 Monaten, also in der Zeit, welche das Zuckerrohr zu seinem Wachstum braucht, ist aller Stickstoff in assimilierbare Form übergegangen. Kohlens. Kalk befördert die Nitrifikation.

III. Was entzieht das Zuckerrohr dem Boden und wie ist dies zu ersetzen? Das Zuckerrohr nimmt aus dem Boden Mineralbestandteile (Kali, Phosphors. etc.) und Stickstoff in Form von Ammoniak und Nitraten auf. Die Berechnungen Vfs. zeigen nun, dafs, angenommen, dafs alle 3 Jahre auf Sawahgrund Zuckerrohr abwechselnd mit Erdnüssen, Mais, Ricinus etc. gepflanzt wird, der Verlust des Bodens an Mineralbestandteilen durch die Bewässerung mit Sawahschlamm hinreichend gedeckt werden kann, der Verlust an Stickstoff dagegen nur ungefähr zum zehnten Teil. Es steht damit in Übereinstimmung die Erfahrung, dafs Kali- und Phosphorsäuredüngung auf Sawahgrund keine Resultate geben, während Stickstoffdüngung die Zuckerproduktion erhöht. Auf Boden, der nicht mit Sawahschlamm gedüngt wird, mufs natürlich für anderweitigen Ersatz von Kali und Phosphorsäure gesorgt werden. (Archief voor Java-Suikerindustrie. Proefstation West-Java, Kagok. 1/6. Sep. v. Vf.) MUHLERT.

C. Rumm, *Die Wirkung der Kupferkalksalze bei der Bekämpfung der Peronospora viticola.* Vf. verteidigt seine früher (98. I. 849) ausgesprochene Ansicht gegen Einwände, die von ZIMMERMANN u. ADERHOLD gemacht worden sind. Die Bestandteile der Bordelaiser Brühe müssen sich sehr bald nach ihrer Mischung in schwerlösliches Kupferhydroxyd, Ca-Sulfat und durch die CO_2 der Luft in Ca-Carbonat umsetzen. Das sind lauter schwerlösliche Körper, und wenn man diese Verhältnisse berücksichtigt, ist eine irgendwie in Betracht kommende Stoffaufnahme vom Blatte aus von

vornherein schon fast ausgeschlossen. Da Vf., wie schon hiernach zu erwarten war, bei seinen Unterss. keine Stoffaufnahme durch die Blätter, Wirkungen der Spritzsalze aber unzweifelhaft konstatieren konnte, so vermutete er eine Wirkung mehr physikalischer Art auf das Licht oder die Elektrizität. Die Unterss. sind zwar noch nicht abgeschlossen, doch hofft Vf., bald den Nachweis für die elektrische Wirksamkeit der Kupferkalksalze erbringen zu können. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **11**. 445 bis 452. 29/8. Stuttgart. Techn. Hochsch.) SACHSSE.

Strebel, *Anbauversuche mit Gründüngungspflanzen als Unter- und Stoppelsaaten auf Lehmboden.* Aus den Verss. des Vfs. läfst sich der Schluſs ziehen, daſs bei den gegebenen Boden- und Witterungsverhältnissen die Untersaaten zu absolut und rechnerisch günstigeren Ergebnissen bei dem Ertrag nachgebauten Hafers geführt haben, als die Stoppelsaaten, sowie daſs bei den Untersaaten Bastardklee u. Hopfenklee, bei den Stoppelsaaten WICKE und Ackererbse das beste Resultat lieferten. (FÜHLING's landw. Zeitg. 1892. 2—7; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 661—64. Oktober.) SACHSSE.

W. E. Stone und **Fred Mac Bride**, *Chemische Zusammensetzung von sechs aus Getreide bereiteten Futterpräparaten.* Es wurden sechs im Handel vorkommende Futterstoffe, die aus Weizen, Hafer und Mais bereitet waren, untersucht und ihre Zus. mit der der Getreidekörner verglichen. Die Präparate enthalten weniger Asche und Faser, aber mehr Stickstoff als die natürlichen Körner, der Fettgehalt und der stickstofffreie Extrakt ist teils gröſser, teils kleiner als in den natürlichen Körnern. Im allgemeinen hat der Futterwert durch die Bearbeitung zugenommen. (J. anal. and applied Ch. **7**. 321—22. Juni. Purdue-Univ.) BODLÄNDER.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. v. Chrustschoff, *Über eine künstliche Darstellung des Zirkons auf nassem Wege.* Der Darstellung liegt ein Apparat zu Grunde, welcher bei hermetischem Verschluſs die Erhitzung wss. Lsgg. bis zur Rotglut gestattet. Zur Aufnahme der Lsg. dient ein massiver cylindrischer Platintiegel mit umgebogenen Rändern, auf diesen paſst ein Deckel mit derartig verdickter Innenseite, daſs diese noch etwa 1 cm tief in den Tiegel hineinreicht. Der Tiegel ist in einen Guſsstahlblock fest anliegend eingelassen und so, daſs der umgebogene Rand des ersteren auch in eine also ringförmige Vertiefung eingepaſst ist. Darüber kommt eine dicke Stahlscheibe u. zuletzt eine Kupferplatte zu liegen, auf das Ganze eine massive guſsstählerne Kappe, die durch Bajonnetverschluſs mit dem Stahlblock zu verbinden ist. Die Mitte der Kappe ist durchbohrt, in die Durchbohrung ist als Stück für sich eine Schraubenmutter eingelassen. Die Schraube, welche hindurchführt und mittels einer Eisenstange angezogen werden kann, wirkt zunächst auf die Stahlscheibe, diese auf die Kupferplatte, den Platindeckel und einen event. noch einzuschaltenden Goldreif. Der Block steht auf einem Dreifuſs und ist noch von einem innen und auſsen mit Asbest ausgekleideten Chamottecylinder umgeben, der für sich ebenfalls auf einem Dreifuſs ruht. Bis jetzt hat Vf. zwei Verss. angestellt.

1. Der Tiegel wurde beschickt mit gelatinöser SiO_2, gelatinöser Al_2O_3 und gelatinösem Zirkonerdehydrat. Es wurde erhitzt erst mit einfachem, dann die Temperatur nach einander bis zum 12-fachen Bunsenbrenner am sechsten Tage gesteigert, wobei der Apparat rotglühend wurde. Bei Rotglut blieb der Apparat 12 Stunden lang, zur Abkühlung brauchte er 6 volle Stunden.

Das W. war verschwunden, vielleicht erst beim Erkalten, denn vorher muſste ein enormer Druck geherrscht haben, da der verdickte Teil des Platindeckels tief in die aufliegende Kupferplatte hineingepreſst worden war.

Das Prod. der Rk. stellte sich als ein weifsliches, krystallines Pulver dar, das, nachdem es durch vorsichtiges Abschlemmen von noch beigemengten amorphen Partikeln befreit worden war, sich vornehmlich aus sechsseitig umgrenzten, schwach doppelbrechenden Täfelchen zusammengesetzt zeigte, deren D. in THOULET'scher Fl. = 2,87, und deren Zus. ergab: 53,65 SiO_2, 23,76 Al_2O_3, 14,54 ZrO_2, 7,86 H_2O, die mit keiner eines bekannten Minerales übereinstimmt.

Ein zweiter Vers. von kürzerer Dauer, wobei der Apparat nur 2 Stunden lang sogleich mit 12-fachem Bunsenbrenner erhitzt wurde, der Platintiegel lediglich mit gelatinöser SiO_2 + ZrO_2 beschickt, und der vollkommene Verschluſs durch Einschaltung eines Goldreifens auf dem Tiegeldeckel erzielt war, lieferte in der noch vorhandenen klaren Fl. einen krystallinen Nd. Schon durch die mikroskopische Unters. wurde erkannt, daſs hier Zirkon vorlag, und zwar in zierlichen, überaus charakteristischen Kryställchen, an denen man drei Typen unterscheiden konnte: 1. Pyramidaler Typus, vorherrschend P; 2. langprismatischer Typus, Prisma mit Pyramide; 3. kurzprismatische, nach der Haupt- oder einer Nebenaxe verzerrte Individuen; 4. Kryställchen mit Prisma, Pyramide und Makropinakoid, wie in gewissen Granitporphyren (Altenberg, Sachsen). Die mit ideal reinem u. reichlichem Material angestellte Analyse ergab: 32,84 SiO_2, 67,17 ZrO_2 (theoretische Zus.: 32,97 u. 67,03). D. 4,4537.

Sonach wäre zum ersten Male die Synthese des Zirkons, u. zwar auf wss. Wege geglückt. (Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 232—36.) SAUER.

G. Bodländer, *Über kobalthaltigen Eisenspat von der Grube Ende im Hartebornthal (Neunkirchen, Liegen).* Das Mineral stammt aus der Kobalterzgrube Ende, wo es, auf Quarz sitzend, auftritt, löst sich in der Kälte in HCl kaum und ergab nach Abzug unl. Gangart eine Zus. entsprechend 73,08% Fe-, 18,48 Mg-, 6,17 Co- und 2,16 Ca-Carbonat, stellt also einen Eisenspat dar mit isomorpher Beimischung der drei letzteren Carbonate. Von besonderem Interesse ist der beträchtliche Kobaltgehalt. (Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 236. Briefl. Mitteil.) SAUER.

H. Häfke, *Über die chemische Konstitution der Hornblende.* Unter der Leitung von P. JANNASCH hat der Vf. eine Anzahl von Hornblenden analysiert, die fast alle alkalihaltig sich erwiesen und sich, je nachdem sie Thonerde enthielten oder nicht, als Mischung von Normal- oder Metasilikat deuten lassen. Die Analyse umfaſste folgende 8 Vorkommnisse: 1. H. von Pierpoint dunkelgrün bis grau. — 2. Von derselben Lokalität, wirr durcheinander liegende, kleine, blaugrüne Individuen bildend. — 3. Braune Krystallaggregate von dort. — 4. Schwarze Hornblende von Snarum. — 5. H. von Ersby, kleine, stahlblaue Krystalle im Kalkspat. — 6. Von der Somma, dunkelgrün durchscheinend. — 7. H. von Edenville, schwarze Krystalle. — 8. H. vom Ätna.

	SiO_2	TiO_2	MgO	CaO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	F	H_2O	D.
1.	55,90	—	22,96	12,25	2,33	0,78	1,29	0,66	1,24	0,62	1,98	3,031
2.	57,13	0,20	21,86	12,09	1,35	0,29	2,10	0,91	3,03	0,90	1,42	3,008
3.	55,82	0,16	22,61	12,59	0,67	0,82	3,21	0,62	1,93	1,31	1,27	2,981
4.	53,42	0,23	18,22	10,28	7,36	2,52	3,12	0,14	3,17	1,52	1,11	3,091
5.	41,20	0,43	15,15	12,26	4,67	2,49	15,40	1,98	3,44	1,86	1,31	—
6.	38,84	—	11,41	11,70	10,90	6,63	13,70	2,61	3,08	0,70	1,74	3,313
7.	41,67	0,85	10,29	11,35	16,28	1,83	11,38	0,96	3,76	—	2,18	3,283
8.	40,20	3,34	13,49	12,10	—	13,77	14,63	0,70	3,02	—	—	—

Die erste Hornblende enthielt Blättchen von Phlogopit, welchen es dem Vf. gelang, zu isolieren und analysieren. Er fand die Zus.: SiO_2 = 42,91; Al_2O_3 = 13,48; Fe_2O_3 = 0,87; MgO = 28,80; FeO = 0,28; Na_2O = 7,00; H_2O = 2,81; F = 4,10. Diese Zus. legt der Vf. einer Berechnung der Phlogopitbeimengung zu

Grunde, für die Analysen 1.—5., deren Material als glimmerhaltig befunden wurde, indem angenommen wird, dafs in 1.—4. alle Al_2O_3, in 5. das F von dieser Beimengung herrühre. Hiernach würde enthalten sein Phlogopit in 1.: 13,09; in 2.: 15,80; in 3.: 26,00; in 4.: 34,16; in 5.: 44,35%. (Dies kann natürlich nicht richtig sein, und wenn dem so wäre, so würde es gar keinen Zweck haben, Hornblenden zu analysieren, in welchen bis zu 44% fremder Beimengungen sich befinden.) (Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 404—6. Ref. M. Bauer.) Sauer.

A. Leppla, *Über das Grundgebirge der pfälzischen Nordvogesen (Hartgebirge).* Vf. berichtet hier nicht blofs über das eigentliche vor der paläozoischen Transgression gebildete, zum Teil aus steil aufgerichteten krystallinen Schiefergesteinen, zum Teil aus echten eruptiven Graniten oder aus metamorphosierten Grauwackenkomplexen bestehende Gebirge, sondern auch über gewisse interessante Eruptivmassen, welche dasselbe in ausgebreiteten Decken discordant überlagern. Ihr Auftreten ist ein vereinzeltes, am Ostrande der Hart, wo die Erosion tiefgreifend genug war, den Untergrund der mächtigen permotriadischen Ablagerungen dieses Gebietes bloßzulegen, u. zwar kommen folgende Örtlichkeiten in Betracht. 1. Albersweiler. Die durch mächtigen Steinbruchbetrieb aufgeschlossenen Gesteine bieten geradezu klassische Profile dar, es sind Gneifse, die bei westöstlichem Streichen mit etwa 60° in Süd einfallen. Diese werden von zahlreichen gleichstreichenden, schwärzlichen Ganggesteinen (Lamprophyren) saiger durchsetzt, beide von quarzführendem Melaphyr auf undulierter Oberfläche überlagert. Der Gneifs besitzt eine deutliche Lagenstruktur durch ungleiche Verteilung von Quarz und Feldspat einerseits und Biotit, zum Teil Hornblende andererseits hervorgerufen. Der Feldspat ist Orthoklas, zum Teil Mikroklin, aufserdem wird auch Albit erwähnt. Granophyrische Verwachsung zwischen Quarz und Feldspat nicht selten, meist aber auf die sauren Lagen, wie auch das Vorkommen von Mikroklin, beschränkt. Die im Durchschnitt ziemlich lichte Hornblende vertritt in gewissen Lagen den Glimmer mehr oder minder vollständig.

Die dunklen Eruptivgänge, auf dem kleinen Raume des etwa 600 m messenden Querprofiles die Zahl 20 sicher übersteigend, bestehen aus Plagioklas, Biotit, Quarz, Hornblende, Apatit, Erzen u. sekundärem Calcit. Der Gehalt an $SiO_2 = 54{,}05$. Quarz bildet untergeordnet den sauren Rest, zum Teil auch mit Feldspat Mikropegmatit, Hornblende ist oft reichlich, ja (wie aus einer nachträglichen Notiz Andreae's hervorgeht), so reichlich, dafs das Gestein einen reinen Hornblendekersantit darstellt (ganz die gleiche seltenere Mineralkombination unter den Ganggesteinen wurde vom Ref. aus dem Weisseritzthale bei Tharand in den Erläuterungen zur Sektion Tharandt beschrieben).

Der deckenförmige Melaphyr fällt durch ausgezeichnete Mandelstruktur an der Ober- und Unterseite auf (die in die Länge gestreckten Mandelräume sind meist mit Calcit, bisweilen mit Quarz erfüllt), in der Mitte ist die Struktur deutlich porphyrisch. Bestandteile sind Plagioklas, Augit, Olivin, welche wie die Grundmasse in zum Teil völlig verändertem Zustande vorliegen. Bemerkenswert sind kleine Quarzeinspringlinge.

2. Bei Waldhambach schieben sich zwischem dem hier den älteren krystallinen Untergrund bildenden Granit und Melaphyr Arkosen ein. Der erstere gehört zu den gewöhnlichen Granititen und führt als accessorische Bestandmassen basische, glimmerreiche Putzen, der Melaphyr ist in gröfserer Ausdehnung vorhanden, überdies in völlig gleicher Entwicklung wiederum 4 km südwestlich bei Silz und 3 km südlich bei Mönchweiler anzutreffen, so dafs hier wohl eine Decke von beträchtlichem Flächeninhalt vorliegt. Dach und Sohle des Lagers beim Waldhambach zeigen schöne Mandelsteinstruktur. Die Gemengteile sind dieselben wie bei Albersweiler, noch ist aber Bastit vorhanden und der accessorische Quarz mit deutlichem Korrosionssaume, innerhalb dessen Augitmikrolithen in kranzförmiger Anordnung ausgeschieden sind.

An einer Stelle der Decke hat im Liegenden derselben eine derartige Vermischung mit Arkosebestandteilen stattgefunden, dafs das Magma durch Einschmelzung wesentlich saurer und damit in seinem Aussehen felsitartig wurde. (Ob nicht auch die Quarzeinsprenglinge als fremde Einschlüsse zu deuten wären, dürfte einer besonderen Unters. wert erscheinen. Der Korrosionssaum zeigt an, dafs die Quarze sicher zu den ältesten Bestandteilen des Melaphyres gehören, was bei ihrer Deutung als endogener Einschlüsse hiefse, dafs sich reine SiO_2 in diesem basischen Gestein zuerst ausgeschieden hätte. Das ist aber ebenso schwer verständlich, wie das Vorkommen von Quarzeinsprenglingen in basaltischen Laven von Neu-Mexiko, über deren Deutung übrigens noch keine Übereinstimmung erzielt ist. D. Ref.).

Die Melaphyre von Silz und Mönchweiler sind im allgemeinen den übrigen Vorkommnissen gleich, bei Silz scheint sich übrigens auch Quarz an der Zus. der Grundmasse zu beteiligen.

Weiter im Norden treten am Hartrande noch andere ältere Gesteine zu Tage, bei Gleisweiler, Burrweiler und Weiler dünnbankige Grauwacken u. schwärzliche Thonschiefer, welch letztere durch ihre reichliche Knötchenbildung Kontaktwirkung eines wahrscheinlich in der Tiefe anstehenden Eruptiv-(Granit-)stockes verraten, worauf auch sicherlich die zahlreichen im Schiefergebiet aufsetzenden Ganggranite hinweisen; Granitit steht auch an bei Schlofs Ludwigshöhe. Die Grauwacken und Thonschiefer von Oberhambach u. Neustadt scheinen aufser dem Kontaktbereiche desselben zu liegen, denn sie sind nicht kontaktmetamorph. Übrigens wurde bei Oberhambach das Vorkommen von Granophyr, jedenfalls zur Granitformation gehörig, festgestellt. (Z. Dtsch. geol. Ges. **44**. 400—38. 1892.) SAUER.

C. W. Stelzner, *Die Zinnerzlagerstätten von Bolivia.* Es ist wahrscheinlich, dafs dies Erz sich hauptsächlich auf das Gebiet zwischen 15° und 21° südlicher Breite der südamerikanischen Cordillere beschränkt u. in paragenetischer Hinsicht ist für dasselbe charakteristisch, dafs es gewöhnlich nicht in gröfseren Krystallen, wie mit Granit, sondern derb, fein eingesprengt oder innigst vermischt mit seinen Begleitmineralien auftritt. Als solche werden angeführt Zinnkies, edle Silbererze, Fahlerz, Pyrit, Bleiglanz und Zinkblende, wohl auch Ullmannit und Antimonglanz, Wolfram, Wismuterze, Arsenkies, Quarz, Baryt, Carbonspäte — es fehlten dagegen Turmalin, Topas, Fluorit, Apatit. Diese Erze sind nun nicht an Granit, sondern an Trachyte und Andesite gebunden, deren Eruption in der jüngeren Kreide oder älteren Tertiärzeit erfolgte. Das Vorkommen von Zinnerzen bildet hier keine, durch gleichzeitige Ggw. von bor- u. fluorhaltigen Mineralien gekennzeichnete Aureole plutonischer Granite, sondern kann nur aufgefafst werden als ein mit edeln Silbererzen, mit geschwefelten Kupfer-, Eisen-, Blei- und Zinkerzen gleichzeitig auf Spalten gebildetes Absatzprodukt und ist offenbar nicht als unbedeutend zu bezeichnen, da gegenwärtig das jährliche Ausbringen von Zinn aus diesem Gebiete auf 3000 t zu veranschlagen ist. (Eine ähnliche Unabhängigkeit gewisser Zinnerze führender Gänge von Eruptivgraniten ist auch mehrfach im sächsischen Erzgebirge nachgewiesen worden, wo z. B. in der Gegend von Annaberg derartige Gänge abgebaut und sogar Veranlassung zur Bildung von Zinnseifen geworden sind. D. Ref.) (Z. Dtsch. geol. Ges. **44**. 531—33.) SAUER.

Fr. Gräff, *Über Granit und Gneifs im südlichen Schwarzwalde.* In den Gneifsen des südlichen Schwarzwaldes treten Ganggranite auf, deren zum Teil deutlich gneifsartige Struktur sich auf Druckwirkung zurückführen läfst. In den grofsen Granitmassiven wiederholen sich ähnliche Erscheinungen. Für den Umstand, dafs die geschieferten Granite hier auf die Randzone beschränkt sind, macht dort Vf. geltend, dafs der mechanische Effekt da am gröfsten sein werde, wo Material verschiedenster Zus., Struktur, Festigkeit oder Elastizität sich berühre. (Mafsgebend ist in erster

Linie wohl der Umstand, daſs der Druck sich so gut wie gar nicht in das Innere des gleichmäſsig starren und widerstandsfähigen Granites fortzupflanzen vermag, wie etwa durch eine plastische oder flüssige Masse hindurch, also in seinen deutlichen Wirkungen lediglich aus dem Grunde notwendig auf den Rand des Massives beschränkt sein wird. Überdies spielt in den Randteilen der Eruptivmassive im südlichen, wie im mittleren Schwarzwalde auch primäre Fluidalstruktur eine so hervorragende Rolle, daſs man sich vor Verwechslungen hüten muſs. Dem Vf. scheint diese primäre Parallelstruktur noch nicht bekannt geworden sein. D. Ref.) (Z. Dtsch. geol. Ges. **44**. 533—39.) SAUER.

G. Klemm, *Der sogenannte archäische Distrikt von Strehla bei Riesa in Sachsen.* In diesem Gebiete treten zu Tage Granite und Granitgneiſse, Sillimanitgneiſs, Andalusitglimmerschiefer, krystalline Grauwacke, Konglomeratschiefer u. ähnliche Gesteine. Vf. hatte in Anschluſs an die damals herrschende Auffassung dieses Gebiet gegliedert in Gneiſs-, Glimmerschiefer- und Phyllitformation (**89**. 1064—65. Hier ist im Ref. bereits angedeutet, daſs die Granitgneiſse wahrscheinlich eruptiv und die Schiefergesteine als Kontaktbildungen derselben anzusehen seien. D. Ref.) Spätere Erfahrungen haben ihn gelehrt, daſs dies irrig, daſs die Granite und Granitgneiſse als Eruptivmassen und dem Meiſsener Granit-Syenitmassiv zuzurechnen, ihre Schieferstruktur aber als Einwirkungen von Gebirgsdruck, die genannten Schiefergesteine endlich, wie gesagt, als Kontaktbildungen aufzufassen seien.

Erwünscht wäre gewesen, wenn Vf. in dieser seinen Standpunkt wahrscheinlich abschlieſsenden Publikation sich etwas eingehender geäuſsert hätte über das Verhältnis von Granit und Granitgneiſs zu Sillimanitgneiſs, welches uns noch nicht ganz geklärt erscheint. (Z. Dtsch. geol. Ges. **44**. 547—52.) SAUER.

K. Busz, *Die Leucitphonolithe und deren Tuffe im Gebiete des Laacher Sees.* Die mannigfaltigen Leucitphonolithe der Umgebung des Laacher Sees (Kempenich, Engeln, Obermendig, Weibern, Bell und Rieden) werden wie die Basalte des Gebietes von Tuffmassen und zugehörigen Bimssteinen begleitet, welche eine analoge Zus., wie die Phonolithe selbst besitzen und daher geradezu, auch um Verwechslung mit den ebenfalls weit verbreiteten Basalttuffen vorzubeugen, als Phonolithtuffe u. Phonolithbimssteine bezeichnet werden können. Ihre Gemengteile sind demnach: Sanidin, Leucit, Augit, Nosean, Biotit, Melanit, Titanit, gelegentlich Glas; in den Hohlräumen: Phillipsit. Den Trachyttuffen gegenüber ist bezeichnend der Gehalt an Leucit und das Fehlen der Hornblende, ferner der höhere Anteil des in HCl lösl. (97—98% gegen 66—70% beim Trachyttuff). Die Phonolithtuffe sind subaërische Bildungen, im allgemeinen jünger, doch in ihren ersten Anfängen noch in die Basaltperiode zurückgreifend, endlich meist älter als Löſs, doch auch noch in die Löſsperiode hineinragend. Da nun die untersten Basalttufflagen bei Plaidt Oligocänpflanzen einschlieſsen, so müſste hiernach die Basalt-Phonolithperiode über einen ganz beträchtlichen geologischen Zeitraum, vom Oligocän bis zum Diluvium sich erstreckt haben. (Verh. d. Naturhist. Ver. Rheinl. und Westf. **48**. 209—81. 1891; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 414—15. Ref. MÜGGE.) SAUER.

L. Schulte, *Geologische und petrographische Untersuchung der Umgebung der Dauner Maare.* Die Maare werden vorwiegend von Tuffen umgeben, dann ist bemerkenswert der Schlackenstrom des Firmerich und der vom Schlackenkrater des Emmelsberges bei Üdersdorf. Die Laven sind Nephelin-Leucitbasalte, bei Üdersdorf reich an Melilith, Plagioklasbasalt ist auf zwei Kuppen beschränkt. Die Schlacken und Bomben sind meist als Limurgit zu bezeichnen und glasreicher als die Laven, zum Teil mit Hauyn, oder auch Melanit und Melilith. In den Tuffen trifft man vielfach augitreiche Konkretionen, aber auch Fragmente von älterem Gestein (Gneiſs, Granit etc.), endlich an Sanidinite erinnernde Mineralkombinationen. Der Unters.

ist eine geolog. Aufnahme im Maſsstabe 1 : 25 000 beigegeben. (Verh. d. Naturh. Ver. Rheinl. und Westf. **48**. 174—208; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 415. Ref. MÜGGE.) SAUER.

F. Roth, *Die Tuffe der Umgegend von Gieſsen.* In der Gieſsener Gegend kommen sowohl Bimsstein-, als auch gewöhnliche Basalttuffe vor. Die ersteren sind ganz lose oder schwach verkittet, postbasaltisch, ja posttertiär, da sie selbst auch den lößartigen Bildungen auflagern. Mit Hilfe der spezifisch schweren Fl. gelang es, daraus zu isolieren: Sanidin (mit 10% K_2O, 5% Na_2O), Plagioklas, Magnetit, basaltische Hornblende, Augitkryställchen, Apatit, Biotit, Titanit und seltener Zirkon. Die Zus. des reinen Bimssteines (Schiffenberg) ist: SiO_2 = 54,58, Al_2O_3 = 21,85, Fe_2O_3 = 4,87, CaO = 1,89, MgO = 0,68, K_2O = 5,02, Na_2O = 3,51, H_2O = 8,47. Die Analyse weist auf Trachyt als Lava hin, und ein eingehender Vergleich mit den Vorkommnissen des Laacher Sees und Westerwaldes macht es in hohem Grade wahrscheinlich, daſs die Gieſsener Bimssteine aus dem Gebiete des Laacher Sees herstammen.

Die Basalttuffe der Umgegend von Gieſsen sind mächtiger, als die Bimssteintuffe, charakteristisch für sie ist der Gehalt an Hornblende, der den Laven vollständig abgeht. (Diese Erscheinung steht durchaus im Einklange mit der meist in gewisser Hinsicht abweichenden Zus. von Tuff und zugehörigem Basalt in anderen Basaltgebieten und erklärt sich offenbar daraus, daſs die groſsen Krystalle in den Tuffen zu den ältesten Ausscheidungen gehören, die unter Umständen bei erfolgendem Erguſs wieder eingeschmolzen werden konnten. Etwas in hohem Grade Absonderliches vermögen wir daher in der Abwesenheit gerade der Hornblende im Erguſsbasalte von Gieſsen nicht zu erblicken. D. Ref.)

Eingehender wird der Basalttuff von Groſsenbuseck und von Schotten beschrieben. Das Bindemittel des ersteren ist aus Zers. der Basaltbröckchen hervorgegangen und ist kieselig-thoniger Natur oder Eisenoxydhydrat. Das Glas der Bröckchen ist in Palagonit umgewandelt; auſserdem sind Quarzkörnchen, von Buntsandsteinfragmenten herrührend, eingeschlossen. Auch die im Tuffe liegenden Basaltblöcke sind frei von Hornblende. Auſser dieser wurden noch in ersterem gefunden: Augit, Magnetit, Olivin, Plagioklas, Biotit, Zirkon.

Der Basalttuff von Schotten, in mächtiger, gut geschichteter Ablagerung entwickelt, mit reichlichem, zeolithischem Bindemittel. Da, wo dieses in Krystallen ausgebildet ist, erkennt man Phakolith, es ist frei von Calcit. Neben Plagioklasbasalt führt der Tuff Brocken eines trachytischen Gesteines, solche von Buntsandstein und Thon, sowie auch die oben angeführten Mineralien. (Inaug. Diss. 1892. 1—37. Gieſsen; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 418—20. Ref. STRENG.) SAUER.

G. B. Negri, *Mikroskopische Studien an einigen Basalten der Euganeen.* Beschrieben werden der Basalt von Montecchia, Plagioklasbasalt mit porphyrischen Einsprenglingen nur von Olivin und Magnetit-Ilmenit: Basalt von Monte delle Forche, wie voriger, dazu porphyrische Augite. Basalt von Abettone bei Villa Salvi (offenbar schon Andesit), denn es stellen sich reichliche porphyrische Feldspäte ein, darunter bis 1 cm groſse Sanidine. Olivin serpentinisiert. — Basalt von Baiamonte gleich vorigem. Einsprenglinge von Sanidin und Pyroxen, auch Körner von serpentinisiertem Olivin; Plagioklas mikrolithisch in der Grundmasse. (Riv. min. e. cryst. ital. **8**. 88—95; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 420—21. Ref. BAUER.) SAUER.

It. Chelussi, *Mikroskopische Untersuchung einiger Gesteine des Valle Chialamberto in Piemont* (**93**. I. 1044). Vf. beschreibt: Biotitgneiſs, Hauptgneiſs von Gran Paradiso, führt Mikroklin, Granat und Muscovit neben den üblichen Bestandteilen, mit diesen in dünnen Bänken verbunden ist ein Pyroxengneiſs, bezeichnet durch Salit, reichlichen Plagioklas, Granat und Mikroklin. Der Biotitgneiſs der sogen. mittleren Zone ist augengneiſsartig, bemerkenswert acc. Magnetit und Titaneisen.

Auch diesem ist Pyroxengneifs eingeschaltet, welcher sich durch mannigfaltige accessor. Bestandmassen auszeichnet, wie: Linsen von gleichartigem, feinerkörnigem Gestein, Turmalinnester, sogen. Topfstein, eine Chloritanhäufung mit beigemengtem Quarz und Calcit darstellend, Knauern von Siderit und Magnetit Als Einlagerungen führen die Gneifse endlich noch kleine Lager von Quarzitschiefern. (Gior. min. crist. e. petr. 1891. 2. 270—78.; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 421—22. Ref. Bauer.) Sauer.

Wilh. Thörner, *Analysen einiger Mineralquellen.* (Schluſs von S. 771.) Die Wasser der „Stahlquelle" und der „Angelikaquelle" zu Bad Tönnisstein sind zwei in ihrer chemischen Zus. sehr nahestehende kohlensaure Natron-Lithionwasser u. werden bei Nieren- und Blasenleiden, sowie bei Gicht gute Dienste leisten. Bei einem D^{15}. von 1,0056, resp. 1,0042 enthalten die Quellwasser in 1 l:

	Stahlquelle	Angelikaquelle
Saures kohlensaures Calcium . .	0,5285 g	0,4801 g
Saures kohlensaures Magnesium .	0,8660 „	0,7819 „
Saures kohlensaures Eisenoxydul .	0,0162 „	0,0201 „
Saures kohlensaures Natrium . .	1,0214 „	0,8820 „
Chlornatrium	0,2819 „	0,1880 „
Chlorkalium	0,0824 „	0,0741 „
Chlorlithium	0,0146 „	0,0127 „
Chlorammonium	0,0061 „	0,0041 „
Schwefelsaures Natrium	0,0927 „	0,0617 „
Chlorrubidium	zieml. viel	zieml. viel
Thonerde	0,0132 g	0,0056 g
Kieselsäure	0,0312 „	0,0293 „
Organische Substanzen	0,0067 „	0,0075 „
Freie Kohlensäure	2,3844 „	1,9369 „.

Ferner 1263 ccm Gase, welche bestehen aus:

Kohlensäure	94,9 Volumprozente	95,2 Volumprozente
Sauerstoff	0,9 Volumprozente	0,6 Volumprozente
Stickstoff	4,2 Volumprozente	4,2 Volumprozente.

Die Wasser der „Wilhelmsquelle" und „Neuen Quelle" zu Soolbad Melle sind schwächere Soolbadequellen, sie enthalten in 1 l:

	Wilhelmsquelle	Neue Quelle
Chlornatrium	21,7117 g	17,6790 g
Chlorkalium	0,0383 „	0,1290 „
Schwefelsaures Natrium	3,9121 „	3,1840 „
Chlormagnesium	0,6788 „	0,0950 „
Schwefelsaures Calcium	1,2894 „	1,7780 „
Saures kohlensaures Calcium . .	0,7373 „	1,1840 „
Saures kohlensaures Magnesium .	0,3437 „	0,1470 „
Saures kohlensaures Eisenoxydul .	0,0149 „	0,1080 „
Thonerde	0,0679 „	0,0045 „
Kieselsäure	1,1150 „	0,0800 „
Oxydierbare Substanzen	0,0186 „	0,0112 „.

Das Wasser der Schwefelquelle zu Bad-Levern, Reg.-Bez. Minden, ist ein starkes Schwefelwasser von 10,6° C. und D^{15}. 1,0023°. Es enthält in 1 l:

Schwefelsaures	Calcium . .	0,1180 g	Saures kohlens.	Eisenoxydul	0,0001 g
„	Magnesium .	0,3480 „	Schwefelnatrium		0,0390 „
„	Kalium . .	0,0185 „	Kieselsäure		0,0230 „
„	Natrium . .	0,1330 „	Thonerde		0,0020 „
Chlornatrium		0,1286 „	Oxydierbare Substanzen . .		0,0280 „
Saures kohlens.	Natrium . .	0,0968 „	Freier Schwefelwasserstoff .		0,0137 „
„ „	Calcium . .	0,5632 „	Freie Kohlensäure		0,0610 „.
„ „	Magnesium .	0,0550 „			

Ferner 110 ccm Gase, welche aus 12,5 Volumprozenten Schwefelwasserstoff, 58,0 Volumprozenten Kohlensäure u. 29,5 Volumprozenten Stickstoff bestehen. (Chem.-Ztg. **17**. 1411—12. 27/9. Osnabrück. Städt. Unters.-Amt und amtl. Kontrollstation.)

FROMM.

Analytische Chemie.

Harry Snyder, *Eine Digestionsflasche zur Bereitung saurer Bodenauszüge.* Zur Bereitung saurer Bodenauszüge für die Bodenanalyse schreibt HILGARD fünftägige Digestion von 5 g Boden mit 50 ccm HCl, D. 1,115, in einem bedeckten Porzellangefäfs auf dem Wasserbade vor. Um die Änderung der Menge und der Konzentration der Säure, die während der Operation eintritt, zu vermeiden, verwendet der Vf. Digestionsgefäfse von der Form Fig. 97 und führt die mit diesen verbundenen langen Röhren in ein Kühlgefäfs ein. Ein Kühler von der Form Fig. 98 umfafst eine Anzahl der mit den Digestionsgefäfsen verbundenen Röhren, die durch Öffnungen im Boden und im Deckel gesteckt sind. (J. Anal. and Applied Chem. **7**. 345—47. Juni.)

BODLÄNDER.

Fig. 97.

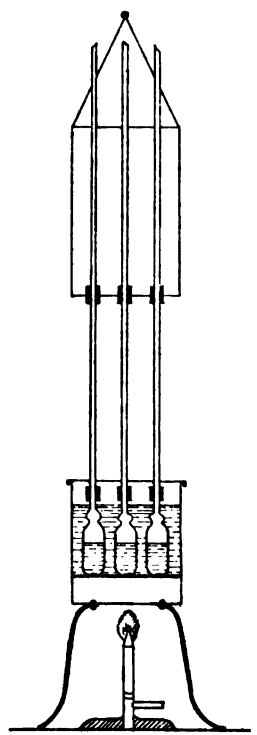


Fig. 98.

Lemberg. *Zum mikrochemischen Nachweis des Eisens.* Das Eisen kann auf der Oberfläche des Dünnschliffes an der betreffenden Stelle als FeS niedergeschlagen werden, doch ist die schwarze Farbe störend, wenn auch verschiedene andere schwarze Mineralien vorhanden sind, auch ist diese Art für Dauerpräparate nicht geeignet. Vf. führt daher FeS in TURNBULL's Blau über, indem nach Entfernung des überschüssigen Schwefelammons eine konz. wss. Lsg. von Ferridcyankalium zugesetzt wird, wodurch nach ca. 8 Min. die Umbildung erfolgt, event. der Zusatz zu erneuern.

Für eine frühere Angabe, bezw. Nachweis von Calcit durch Hämatoxylinthonerde ist zu berücksichtigen, daſs die Lsg. $AlCl_3$ + Hämatoxylin immer möglichst frisch angewandt werde. (Z. Dtsch. geol. Ges. 1892. **44**. 823—24. Briefl. Mitteil. November 1892. Dorpat.) SAUER.

T. Fairley, *Notix über die Bestimmung von Chlor in Wasser.* Bei der Analyse eines Cl-armen Mineralwassers führte Vf. die Cl-Bestimmung auf dreierlei Weise aus in je 500 ccm: 1. gewichtsanalytisch; 2. titrimetrisch nach MOHR direkt; 3. titrimetrisch nach dem Eindampfen des W. auf $^1/_{10}$ Vol. Die Resultate verhielten sich wie: 1,34 : 1,66 : 1,44. Die titrimetrische Cl-Bestimmung wird demnach durch einen anderen Bestandteil des W. ungünstig beeinfluſst. Da das betreffende W. ziemlich viel gel. SiO_2 enthielt und alkal. reagierte, und Vf. beobachtete, daſs l. Alkalisilikate das MOHR'sche Verf. beeinträchtigen, so ist Vf. der Ansicht, daſs die l. Alkalisilikate die Ursache der zu hohen titrimetrischen Werte gewesen sind. (Analyst **18**. 222. [18/7.*] London.) HEFELMANN.

J. Spüller und **S. Kalman**, *Chrombestimmungen im Chromstahl und Chromeisenstein.* (Schluſs vgl. S. 735.) Vff. erproben das von ihnen beschriebene Verf. an verschiedenen Chromstahlen und finden es bewährt. Gehärtete Chromstahlspäne direkt durch Schmelzen mit Ätznatron und Natriumsuperoxyd aufzuschlieſsen, erweist sich als nicht praktisch. Der Chromeisenstein wird wie das Ferrochrom aufgeschlossen (vgl. S. 338). Vff. erproben auch dieses Verf. an verschiedenen Chromeisensteinen und finden nach einer Aufschlieſsung von $1^1/_4$ Stunde alle Rückstände chromfrei. Ferrosilicium und Ferrowolfram lassen sich nach dem gleichen Verf. aufschlieſsen. (Chem.-Ztg. **17**. 1412. 27/9. Kladno. Lab. d. Poldi-Hütte.) FROMM.

R. Brauns, *Über das Verhalten der Titansäure gegen Phosphorsalz vor dem Lötrohr.* Das Verhalten der TiO_2 gegen Phosphorsalz vor dem Lötrohre hat bekanntlich G. ROSE zum Gegenstand eingehender Unters. gemacht und angegeben, wie man durch Auflösen von TiO_2 in der Phosphorsalzperle Krystalle erhalten könne, die G. ROSE als Anatas deutete. Diese Angabe ist in sämtliche Lehrbücher übergegangen. Die Kryställchen sind allerdings anscheinend quadratisch, aber nur scheinbar, denn ihr optisches Verhalten verweist auf rhomboedrische Form. Erinnert man sich, daſs C. FRIEDEL und J. GUÉRIN schon längst (1876. **82**. 509) rhomboedrisches Ti_2O_3 künstlich dargestellt haben, das in würfelähnlichen Rhomboedern krystallisiert, so wird es auch nicht schwer, die Kryställchen zu deuten, es ist jedenfalls diese rhomboedrische Ti_2O_3, aber nicht quadratischer Anatas (TiO_2). (Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 237—38.) SAUER.

Schaerges, *Eine Cocainreaktion.* Die deutsche Pharmakopöe-Kommission schlug kürzlich folgende Identitätsreaktion vor: 1 g Cocain, mit 6 g 1 + 5 verd. H_2SO_4 übergossen, scheide Benzoësäurekrystalle aus. Vf. benutzt als Identitätsreaktion die Rk. von CrO_3 auf Cocain, die LIEBERMANN genauer studiert hat, in folgender Weise: Cocain mur. (ca. 0,02 g) werden in 1 Tropfen W. und 1 ccm konz. H_2SO_4 gel. Es entsteht eine farblose Lsg., die auf Zusatz von 1 Tropfen K_2CrO_4- oder $K_2Cr_2O_7$-Lsg. einen rasch wieder verschwindenden Nd. erzeugt. Beim Erwärmen wird die gelbrote Lsg. grün, und bei stärkerem Erwärmen entweichen stark nach Benzoësäure riechende Dämpfe. Von Morphium u. anderen sich in H_2SO_4 farblos l. u. CrO_3 reduzierenden Alkaloiden unterscheiden sich die Cocainsalze durch ihre Fällbarkeit mit Ätzalkalien oder NH_3 und Unlöslichkeit des Cocains im Überschusse des Fällungsmittels; erst bei längerem Sd. mit NaOH-Lsg. wird Cocain unter Zers. gel. — MACLAGAN's NH_3-Prüfung auf Nebenbasen des Cocains wird durch Vfs. Rk. nicht entbehrlich. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **31**. 341—43. Zürich. C. HAASS. Pharm.-chem. Lab.) HEFELMANN.

Emil Nickel, *Farbenreaktionen von Aminen und Aldehyden ohne Säurezusatz.*

Eine Reihe von Aminen geben auch in freiem Zustande in Lsg. Rkk. mit Aldehyden. Anilin, o- und p-Toluidin, β-Naphtylamin geben mit o- und p-Oxyaldehyden Gelbfärbungen, wenn auch nicht so schnell und kräftig als mit Säurezusatz. Aldehyde ohne OH-Gruppe, wie Anisaldehyd und Piperonal, geben ohne S. keine Farbenrkk. α-Naphtylamin reagiert nur mit Salicylaldehyd. Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Piperidin. Es giebt als freie Base Rkk. mit Salicylaldehyd u. Vanillin, dieselben werden jedoch durch SS. vollständig aufgehoben. Mit Lignin, über dessen Aldehydnatur andere Farbenrkk. Aufschluſs geben, giebt das Piperidin dagegen im Gegensatz zu den aromatischen Aminen sowohl als freie Base als bei Ggw. von SS. Farbenrkk. Um die Nebelbildung zu vermeiden, empfiehlt es sich, statt der Salzs. verd. Schwefels. anzuwenden. (Chem.-Ztg. **17**. 1413. 27/9.) MUHLERT.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle.* (Forts. von Seite 736.) *Ol. Menth. crisp.* Die Krausemünzöle russischer, deutscher und amerikanischer Herkunft zeigen bei dem Destillationsverfahren Vfs. ein ähnliches Verhalten: in das erste Destillat gehen über 15—24%, in die ersten beiden 27—40%, in das dritte u. die folgenden 50—63%. Die russischen Öle geben mit $FeCl_3$ keine Färbungen, die deutschen und amerikanischen dagegen eine Rosafärbung, namentlich der letzten Fraktionen. Die erste Fraktion der russischen Öle ist bereits in 7—15 Vol. 70%ig. A. l., die deutschen und amerikanischen Öle dagegen erfordern 6—14 Vol. 80%ig. A.; auch enthalten die russischen Öle mehr Cineol im ersten Destillat. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 561—65.) HEFELMANN.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle.* (Schluſs vom vor. Ref.) *Ol. Menth. crisp.* Zusätze von Terpentinöl erhöhen die Menge des ersten Destillates auf über 25%, und das erste Destillat erfordert schon bei 10% Zusatz 3 Vol. und bei 20% Zusatz 3—8 Vol. 90%ig. A. zur Lsg., während es sich bei reinem Öl in jedem Verhältnis mit 90%ig. A. mischt. — Zusatz von Eukalyptusöl vergröſsert ebenfalls das erste Destillat, ohne jedoch dessen Löslichkeit zu beeinträchtigen. — Verfälschung mit Sassafrasöl vermindert die Menge des ersten Destillates etwas, die letzten Fraktionen zeigen D. >1 und werden weit schwerer l. in A.: es werden statt 2—4 Vol. 70%ig. A. für reines Öl, 9—15 Vol. für verfälschtes Öl verbraucht. Die Ggw. von japanischem Pfefferminzöl in Krauseminzöl läſst sich weder durch das Destillationsverfahren Vfs., noch durch qualitative Rkk. erkennen. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 577—79.) HEFELMANN.

W. Bräutigam und **Edelmann**, *Der chemische Nachweis von Pferdefleisch.* Das Verf. ist begründet auf der bekannten J-Rk. des im Pferdefleisch stets, wenngleich in sehr wechselnder Menge, vorkommenden Glykogens. — Ausführung: 1. 50 g des zu untersuchenden Fleisches werden möglichst fein zerkleinert, mit der vierfachen Menge W. 1 Stunde lang gekocht und die so erhaltene Fleischbrühe in der unter 4. u. 5. angegebenen Weise behandelt. Tritt hierbei die dort angegebene Rk. nicht ein, so wird 2. der Masse 3% KOH, in der gleichen Menge W. gel., zugesetzt, und die M. bis zum Zerfall der Muskelfasern weiter erhitzt. 3. Die so erhaltene Fleischabkochung wird koliert, bis auf das doppelte Gewicht der verwendeten Fleischmenge eingedickt und filtriert. 4. Die so erhaltene Fleischlsg. wird nach völligem Erkalten vorsichtig mit verd. HNO_3 (ää) behufs Abscheidung der meisten Eiweiſskörper und Entfärbung versetzt und abermals filtriert. 5. Dieses Filtrat (oder die nach 1. gewonnene, gleichfalls mit verd. HNO_3 versetzte und filtrierte Fleischbrühe) wird mit Jodwasser behandelt, das h. bereitet und möglichst gesättigt sein muſs. Dieses Jodwasser wird im Reagensglase vorsichtig auf das Filtrat geschichtet, worauf sich bei Ggw. von Pferdefleisch an der Berührungsstelle beider Fll. ein burgunderroter bis violetter Ring bildet. Die Intensität der Rk. hängt von der Menge des Pferdefleisches, bezw. von dem Glykosengehalt des Pferdefleisches ab. — Das Fleisch aller

übrigen Haustiere gab diese Rk. niemals. Noch 5% Pferdefleisch liesen sich auf diese Weise, und zwar auch in küchenmäfsig zubereiteten Speisen, in Wurst etc. sicher nachweisen. — Die weitere Bearbeitung der Rk. behalten sich Vff. vor. (Pharm. Centr.-H. **34**. 557. Dresden. Apotheke d. tierärztl. Hochschule.) HEFELMANN.

S. Jentys, *Der Nachweis der Diastase in den Blättern.* Vf. erörtert die Schwierigkeiten dieses Nachweises mit bezug auf die WORTMANN'sche Arbeit (**90**. II. 821). Er hält es nach allen seinen Beobachtungen im Gegensatz zu WORTMANN für sehr wahrscheinlich, dafs die Lsg. der Stärke allgemein durch Diastase erfolgt, dafs es aber nicht immer möglich sei, diese Substanz durch reines W. zu extrahieren. Die Organe, deren Diastase leicht ausziehbar ist, scheinen nicht sehr zahlreich zu sein. (Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 1892. 375; BIED. Centr.-Bl. Agrik.-Ch. **22**. 710. Oktober.) SACHSSE.

Ranwez, *Über die Bestimmung der Alkaloide in galenischen Präparaten, die Aconitum, Belladonna, Hyoscyamus, Stramonium und Cicuta enthalten.* (Schluſs v. S. 737.) *Alkaloidbestimmung in Tinkturen.* 50 ccm Tinktur werden in einer Porzellanschale mit wenig verd. HCl versetzt und eingedampft, mit W. wieder aufgenommen, um Chlorophyll abzuscheiden, die Lsg. auf 50 ccm gebracht und 40 ccm Filtrat, wie bei den Extrakten, mit Ä.-Chlf.-Mischung ausgeschüttelt etc. — Aus einer grofsen Zahl von Alkaloidbestimmungen in alkoh. Tinkturen zieht Vf. den Schluſs, dafs man durch Ausziehen der Pflanzen mit A. mehr Alkaloid erhält als auf dem gewöhnlichen Wege der Extraktdarstellung, wobei ein relativ grofser Teil der Alkaloide als in W. unl. verloren geht. Die alkoh. Tinkturen aus Blättern waren wiederum erheblich reicher an Alkaloiden, wie die aus ganzen Pflanzen. — *Alkaloidbestimmung in Ölen, Salben und Pflastern.* Bei Ölen mischt man 50 ccm Öl mit 50 ccm A., fügt wenig verd. HCl hinzu, erhitzt unter Schütteln, setzt W. zu und erhitzt unter Ersatz des verdunsteten W. zum Kochen. Darauf filtriert man durch ein vorher genäfstes Filter, wäscht mit sd. W. aus, verdampft das Filtrat bis auf 10 ccm und verfährt weiter wie bei dem allgemeinen Verf. — Bei Salben und Pflastern befolgt man denselben Gang nur mit dem Unterschiede, dafs man 1. die Substanz wägt u. 2. die M. durch einen Heifswassertrichter filtriert. — Im allgemeinen folgert Vf. aus seinen Unterss., dafs der Alkaloidgehalt der im Handel befindlichen galenischen Präparate durchschnittlich geringer ist, als derjenige der vorschriftmäfsig selbst bereiteten Präparate. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 264—69.) HEFELMANN.

Frode Lieunigh, *Über die Methode zur Bestimmung von Alkaloiden nach Van Ledden-Hulsebosch.* Bei Nachprüfung der sogenannten Perforationsmethode (**93**. I. 664) benutzte Vf. teils reine Alkaloide, direkt oder in Gemischen, teils Extrakte, deren Alkaloidgehalt nach E. DIETERICH bestimmt worden war. Die Resultate fielen recht ungünstig für die Perforationsmethode aus, da die Alkaloidverluste 50—60% und mehr betrugen. Nach der SCHWEISSINGER-SARNOW'schen Methode (**91**. I. 242), die sehr schnell arbeitet, betrug der Fehler nur 10% im Mittel, bei der DIETERICH'schen Methode und dem Verf. von BECKURTS und HOLST sogar nur 1—2%. Der Perforator (**93**. I. 664) hat den Fehler, dafs er im Behälter b, der die Extraktlsg. enthält, einen toten Winkel besitzt, wodurch das untere Drittel von b grofsenteils in Ruhe bleibt und kaum mit dem Lösungsmittel in Berührung kommt. Weiterhin ist der Apparat zu grofs. Um die Methode zu verbessern, mufs 1. der Behälter b verkleinert und so verändert werden, dafs er nach oben allmählich breiter wird; 2. mufs Kalkwasser statt KOH-Lsg. zur Ausscheidung der Alkaloide benutzt werden, wodurch sich der Analysenfehler ebenfalls vermindert; 3. D. des Ä. mufs bis nahe zur D. der Extraktlsg. durch Chlf. vergröfsert werden, um gleichzeitig das Lösungsvermögen des Ä. zu erhöhen. — E. DIETERICH ist bei kritischer Prüfung der Perforations-

methode zu gleichen Resultaten gelangt wie Vf. (Pharm. Centr.-H. **34**. 591—93. Larwick [Norwegen].) HEFELMANN.

H. Eckenroth und **Karl Kock**, *Quantitative Bestimmung des Acetons und der Salicylsäure im Salacetol.* Das Salacetol entsteht durch Vereinigung von Salicylsäure und Aceton zu einem Ester und soll das Salol ersetzen. Durch Versetzen mit NaOH-Lsg. wird Salacetol in Na-Salicylat u. Aceton übergeführt; letzteres wird durch J-Lsg. in CHJ_3 umgewandelt. — 1. *Acetonbestimmung.* 0,1 g Salacetol wird in einem graduierten Glascylinder mit Glastropfen in 75 ccm $^3/_1$Normal-NaOH-Lsg. durch Schütteln gel. Darauf setzt man 8 ccm $^3/_1$Normal-J-Lsg. hinzu, worauf sofort ein CHJ_3-Nd. entsteht, der sich auf der klaren Fl. absetzt. Man nimmt CHJ_3 mit 20 ccm Ä. auf, verdunstet 10 ccm der Ätherlsg. in tarierter Schale, trocknet 2 Stunden im H_2SO_4-Exsikkator und wägt. Gefunden 29,78% Aceton statt 29,89% (berechnet). — 2. *Salicylsäurebestimmung.* 0,1 g Salacetol wird in 10 ccm $^3/_1$Normal-NaOH-Lsg. im Glasstöpselcylinder gel. und mit 10 ccm HCl und 10 ccm Ä. vers. u. 5 ccm der äth. Salicylsäurelsg. in tarierter Schale verdunstet; der Rückstand 2 Stdn. bei 100° getrocknet u. gewogen. Gefunden 70,05%, berechnet 70,11% Salicylsäure. — 4. *Titrierung des Salacetols mit $^1/_{10}$Normal-KOH-Lösung.* 0,5 g Salacetol werden mit wenig W. angerieben, mit Phenolphtaleïn als Indikator versetzt, erwärmt und mit $^1/_{10}$Normal-KOH-Lsg. bis zur Rotfärbung titriert. Es müssen 26 ccm $^1/_{10}$Normal-KOH-Lsg. verbraucht werden. (Pharm. Ztg. **38**. 593—94. Ludwigshafen a. Rh. ECKENROTH's Lab.) HEFELMANN.

H. Helbing und **T. W. Passmore**, *Quantitative Bestimmung des Acetons und der Salicylsäure im Salacetol.* H. ECKENROTH u. K. KOCH (vgl. vor. Ref.) hatten kürzlich behauptet, daſs bei der Verseifung des Salacetols mit verd. Alkalien Aceton abgespalten werde, das sie dann jodometrisch bestimmten. Salacetol ist ein Ester des Acetonalkohols $CH_3.CO.CH_2OH$ und entsteht auf folgende Weise:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{COONa} + ClCH_2.CO.CH_3 = C_6H_4{<}^{COOCH_2.CO.CH_3}_{OH} + NaCl.$$

Bei der Verseifung des Esters mit verd. Alkalien findet folgende Rk. statt:

$$C_6H_4{<}^{COOCH_2.CO.CH_3}_{OH} + H_2O = C_6H_4{<}^{COOH}_{OH} + CH_2.OH.CO.CH_3;$$

es entsteht also Acetonalkohol. In der That reduziert die Lsg. des Salacetols in wss. Alkalien FEHLING'sche Lsg. schon in der Kälte, und bei schwachem Erwärmen der alkal. Lsg. tritt Bräunung ein und der charakteristische aromatische Geruch, der sich bei der Einw. von Alkalien auf Zucker bildet. Genannte Rkk. liefern weder Salicylsäure, noch Aceton. Die Bildung von CHJ_3 ist dem Acetonalkohol ebenso eigen wie einer groſsen Reihe von Derivaten der Fettsäuren der Gruppe CH_3C, z. B. auch dem Äthylalkohol, und sollte daher nicht zur Reinheitsbestimmung des Salacetols herangezogen werden. Acetonalkohol lieſse sich durch Titrieren mit FEHLING'scher Lsg. bestimmen. — Salacetol enthält 71,16% und nicht 70,11% Salicylsäure, wie ECKENROTH und KOCH angeben. Auch die fernere Angabe dieser Autoren, daſs man die isolierte Salicylsäure 2 Stunden bei 100° trocknen soll, ist irreführend, da nach Verss. der Vff. Salicylsäure schon bei 60° flüchtig ist, bei 100° aber 39,72% an Gewicht verliert. — Bei der Prüfung des Salacetols kommt es hauptsächlich darauf an, daſs die aus ihm isolierte Salicylsäure einen F. 156,75—157° zeigt, und daſs das Produkt frei von Cl ist. Vff. fanden, daſs sich Salacetol in k. verd. Alkalien leicht in Salicylsäure und Acetonalkohol spaltet, und zwar erhielten Vff. 71,6% Salicylsäure vom F. 156,8°. (Pharm. Ztg. **38**. 621. London. Lab. d. Vff.) HEFELM.

Eduard Späth, *Über Butteruntersuchung.* Vf. beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung aller Bestandteile einer Butterprobe (W., Fett, Nichtfett [NaCl, Caseïn und Milchzucker]) in einer Portion. (Ein weit einfacheres Verfahren zu gleichem Zwecke ist bereits in VIRCHOW's Nahrungsmitteluntersuchung, S. 43, angegeben. Es wird bezweckt, ein zutreffendes Bild über die Zus. einer Marktbutter zu erreichen. Nimmt man zu den einzelnen Bestimmungen besondere Portionen der qu. Butter, so erhält man leicht falsche Resultate, da die Mischung von Butterfett, Buttermilch und Salz keine homogene in der Marktware ist. Auf die richtige Probenahme kommt also alles an. Ist diese Vorbedingung nicht erfüllt, so nützt auch die Bestimmung aller Bestandteile in einer Portion von 8—10 g nichts. Kontrollversuche nach dem Verf. Vfs. bei ein und derselben Probe fehlen leider in den Beleganalysen. Der Referent.) — Verfasser wägt in einem getrockneten H. VOGEL'schen Glasschiffchen, das bis zu $^1/_3$ mit erbsengrofsen Bimssteinstückchen gefüllt ist, neben einem Wägegläschen mit durchlochtem Boden und Deckel 8—10 g Butter ab. Der Boden des Gläschens (Fig. 99) enthält auf dem Boden eine ca. 1—2 cm hohe Schicht feinfaserigen Asbestes. Man trocknet das Schiffchen (mit eingewogenem Rührstäbchen) zuerst $^1/_2$ Stunde auf dem sd. Wasserbade, und schliefslich 2—$2^1/_2$ Stunden bei wenig über 100° im Trockenschranke und wägt es dann wieder samt Wägeglas. Im SOXHLET-Apparat extrahiert man darauf das Butterfett, indem man den ganzen Apparat wie bei der H. VOGEL'schen Milchfettbestimmung in das SOXHLET'sche Rohr einsetzt. Im Extraktionsrückstande bestimmt man NaCl durch Auslaugen mit W. und Titrieren mit $AgNO_3$ nach MOHR. Caseïn u. Milchzucker erfährt man aus der Differenz: Extraktionsrückstand — NaCl. — Durch besondere Verss. wurde ermittelt, dafs der poröse Bimsstein weder Wasser, noch Fett zurückhält beim Trocknen, bezw. bei der Ätherextraktion. (Z. angew. Ch. 1893. 513—15. Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) HEFELMANN.

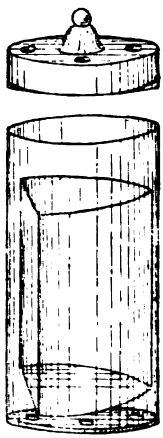


Fig. 99.

F. Keppler, *Über die maſsanalytische Bestimmung der Kresole und des m-Xylenols mit Brom.* Die wss. Lsg., in der sich die Kresole befinden, wird in einer Glasstöpselflasche mit je 50 ccm einer 0,594%igen KBr-Lsg. und einer $KBrO_3$-Lsg. mit 1,667 g des Salzes, sowie mit 5 ccm konz. H_2SO_4 versetzt 10—15 Minuten lang bei Seite gestellt und dann gut geschüttelt. Der Nd. wird rasch durch Glaswolle filtriert, vom Filtrate ein aliquoter Teil mit Jodkalium-Stärkelsg. versetzt und das frei gewordene Jod mit $^1/_{10}$Normal-Thiosulfatlsg. titriert. 1 g Brom entspricht 0,225 g Kresol. Die Methode ist für alle drei Kresole brauchbar; das m- und o-Kresol giebt nach der Vermischung mit Brom zuerst nur eine starke Trübung, durch starkes Schütteln wird aber, unter Abscheidung einer festen Substanz, die Fl. klar, worauf sie auch durch Glaswolle klar abfiltriert werden kann. Die Titrierung in der Weise, dafs man zu der mit H_2SO_4 versetzten KBr + $KBrO_3$-Lsg. so lange Kresollsg. zufliefsen läfst, bis ein Jodzinkstärkepapier nicht mehr gebläut wird, giebt schlechte Resultate. Ungenau sind letztere auch, wenn man zu der das Bromkresol enthaltenden bromhaltigen Fl. direkt, ohne zu filtrieren, Jodkaliumstärkelsg. hinzufügt und dann mit Thiosulfat titriert.

In gleicher Weise, wie oben beschrieben, läfst sich auch m-Xylenol in wss. Lsg. bestimmen. 1 g Br entspricht 0,2542 g Xylenol. Auch hierbei mufs nach Versetzen

der Xylenollösung mit der bromhaltigen Fl. kräftig geschüttelt werden, um ein Zusammenballen der Trübung zu einem Nd. zu erwirken. (Arch. Hyg. **18**. 51—56. Lab. allgem. Chem. kgl. techn. Hochsch. Stuttgart.) PROSKAUER.

C. Hartwich, *Zum Nachweis des Mutterkorns.* Vf. hatte Flecken von erbrochenem Brot, welche sich auf einer schwarzen, mit Blauholzschwarz gefärbten Bluse befanden, in gerichtlichem Auftrage auf Mutterkorn zu prüfen. Mikroskopisch war Mutterkorn nicht zu entdecken, wohl aber trat infolge des Hämatoxylingehaltes der ausgeschnittenen Flecke die HOFFMANN'sche Mutterkornreaktion auf: Rotfärbung des sauren äth. Extraktes auf Zusatz von konz. $NaHCO_3$-Lsg. Vf. beschreibt nun eingehendst die chemische Differenzialdiagnose von Mutterkorn und Blauholzextrakt. — Zum Nachweis erheblicher Mengen von Mutterkorn bedient man sich zunächst des Mikroskops, mittels dessen man es an den charakteristischen dunklen Epidermiszellen erkennt. Sodann stellt man die HOFFMANN'sche Rk. an und prüft den sauren Ä.-Auszug spektroskopisch. Das konz. Ä.-Extrakt zeigt Absorption über D. hinaus, doch ist die Absorption über λ 580 keine absolute, so daſs D. deutlich sichtbar bleibt. (Konz. Blauholzauszug zeigt dagegen eine völlige Absorption der blauen Seite des Spektrums bis über D. hinaus.) Verdünnt man den Mutterkornauszug, so wird die Absorption allmählich schwächer, ohne daſs ein Band auftritt. 0,0003—0,0004 g Mutterkorn sind noch nachzuweisen, wenn man den Ä. möglichst schwach ansäuert und in einem engen Probierglas mit 2—3 Tropfen konz. $NaHCO_3$-Lsg. versetzt. Es tritt noch deutliche Vivlettrotfärbung auf, die bei Ggw. von Mutterkorn anhält, bei Ggw. von Blauholz schon nach 1 Stunde entschieden dunkler wird. Läſst man den Ä. völlig verdunsten innerhalb 24 Stunden, so ist die alkal. Blauholzlsg. gelb geworden, die vom Mutterkorn, bei Ggw. von Spuren desselben, farblos, anderenfalls aber trübe rot. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **31**. 369—71.) HEFELMANN.

J. Jais, *Die Bestimmung des Rohrzuckers nach Meissl in Gemischen von Maltose Isomaltose, Dextrin u. Rohrzucker, sowie in Würzen neben den anderen vorhandenen Kohlehydraten.* Gerste, Malz und Würzen enthalten bekanntlich Rohrzucker, zu dessen Bestimmung Vf. die MEISSL'sche Methode heranzog. Nach dieser bestimmt man den Gehalt an Rohrzucker durch Invertieren mit $^1/_5$-Normal-HCl. MEISSL wendet eine Zuckermenge an, die 10 g Invertzucker entspricht, auf 700 ccm W. und invertiert mit 100 ccm $^1/_5$-Normal-HCl $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade u. füllt nach dem Neutralisieren auf 1000 ccm auf. Zur Inversion gelangt eine 1,4%ige Zuckerlsg., zur Bestimmung eine <1%ig. oder 1%ig. Lsg. Die Kochdauer vor der Inversion betrug entsprechend der Maltosebestimmung 4 Minuten bei 50 ccm FEHLING'scher Lsg., nach der Inversion 2 Minuten bei 50 ccm FEHLING'scher und 25 ccm W. auf 25 ccm Invertlsg. — Aus seinen Verss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Maltose-, Isomaltose-, Dextrin- und Rohrzuckerlsgg. ergeben bei Mischung derselben keine Änderung im Reduktionsvermögen, sondern dasselbe ist gleich der Summe der Reduktion der einzelnen Bestandteile. — 2. Lsgg. von Maltose, Isomaltose u. Dextrin für sich und im Gemische ergaben keine Vermehrung der Reduktion beim Invertieren nach MEISSL. — 3. Bei Zusatz von Rohrzuckerlsg. zu obigen Lsgg. wurde durch die Inversion nach MEISSL eine der zugesetzten Rohrzuckermenge entsprechende Vermehrung des reduzierten Cu erhalten, u. zwar wird aus der Zunahme der Cu-Menge nach dem Invertieren aus der Tabelle IV von WEIN und Berechnung auf Rohrzucker die quantitative Menge des Rohrzuckers gefunden. — 4. Eine zugesetzte Rohrzuckermenge wurde auch in ungehopften, sowie in Brauereiwürzen neben der in den Würzen bereits vorhandenen Rohrzuckermenge durch Inversion nach MEISSL quantitativ gefunden. — 5. Ein Neutralisieren ist für die Reduktion nach der Inversion nach MEISSL nicht nötig. — 6. Inversion nach MEISSL, in konzentrierteren als 1% Extraktlsgg. (bis zu 8 und 9%) mit der entsprechenden Menge $^1/_5$-Normal-HCl giebt auf

100 ccm Würze gleiche Resultate wie 1%ige Lsg. (Z. ges. Brauw. **16**. 349—51. München. Wiss. Station f. Brauerei.) HEFELMANN.

Julius Petersen, *Über die quantitative Bestimmung des Hydrazins in Hydrazinsalzen.* Die Verbrennung von Hydrazinsalzen liefert bei der Heftigkeit der Zersetzung meist ungenaue analytische Zahlen, und andere genaue analytische Methoden von allgemeiner Anwendbarkeit existieren nicht. Es gelingt jedoch, Hydrazin mit Hilfe von Oxydationsmitteln zu bestimmen.

I. *Bestimmung mit Fehling'scher Lösung.* Die Zers. des Hydrazins erfolgt nach der Gleichung:

$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Die Titration liefert keine konstanten Resultate, wohl aber die Bestimmung des entwickelten Stickstoffes. In dem Kölbchen *A* (Fig. 100) wird ein Überschufs von FEHLING'scher Lsg., auf ca. 60 ccm verdünnt, zum Kochen gebracht und, wenn alle Luft ausgetrieben ist, die mit ausgekochtem W. gefüllte Meſsröhre *E* über die Mündung des Rohres *B* gestülpt. Nun wird die in dem Röhrchen *C* abgewogene Substanz mittels des Glasstabes *D* durch den festschlieſsenden Kautschukstopfen eingeführt. Gleichzeitig entfernt man einen Augenblick die Flamme, da sofort eine heftige Stickstoffentwicklung beginnt. Da mit dem Röhrchen *C* immer etwas Luft eingeführt wird, bringt man eine Korrektion von $^1/_{10}$ ccm an.

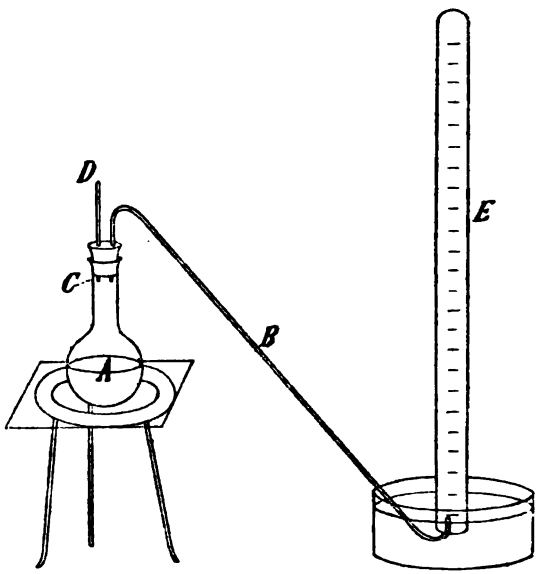


Fig. 100.

II. *Bestimmung mit Kaliumpermanganat.* Man bekommt hier konstante Resultate nur, wenn man in schwefelsaurer Lsg. arbeitet. Nach Vf. erfolgt die Oxydation in folgender Weise:

$$17N_2H_4 + 13O = 13H_2O + 14NH_3 + 10N_2.$$

Die Titration wird in gewöhnlicher Weise ausgeführt, doch muſs die Lsg. 60 bis 70° heiſs sein, und ca. 10% H_2SO_4 enthalten. Bei Anwendung sehr starker Säure würde alles Hydrazin zu W. u. Stickstoff oxydiert werden. Vf. kontrollierte obige Gleichung, indem er den freiwerdenden u. den in NH_3 übergeführten Stickstoff bestimmte. (Z. anorg. Ch. **5**. 1—7. Kopenhagen. Polyt. Lab.) MUHLERT.

R. Höland, *Die Bestimmung des Paraffins im Braunkohlenteer.* Dieselbe geschieht gewöhnlich in einer dem Groſsbetrieb nachgebildeten Weise, indem man den Teer destilliert, bis ein Tropfen des Destillates auf Eis erstarrt, die dann folgende Paraffinfraktion zuerst bei gew. Temperatur, dann bei 0° auskrystallisieren läſst, von dem Öl abpreſst und den Preſskuchen wägt. Zu dieser Bestimmung sind aber ca. 200 g Rohteer erforderlich, und sie ist daher nicht anwendbar, wenn man Kohlenunterss. durch den Schwelprozeſs in der Glasretorte anstellt, wobei man nur geringe Mengen Teer erhält. Es gelingt nun, aus dem Rohteer direkt das Paraffin abzu-

scheiden, wenn man denselben in abs. A. l. und die Lsg. auf 0° erkalten läfst. Das abgeschiedene Paraffin hat F. 53—54°. Da die Masse jedoch beim Erkalten einen steifen, schwer filtrierbaren Brei bildet, schlägt Vf. vor, ein dem angewandten Teer gleiches Gewicht paraffinfreies Braunkohlenteeröl zuzusetzen. Ferner destilliert Vf. das Rohöl einmal, um möglichst die später im Gröfsbetrieb waltenden Bedingungen nachzuahmen. Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich folgendermafsen.

5—10 g des Rohöls werden in eine kleine Retorte eingewogen u. bis zur völligen Trockne abdestilliert, Destillat und Rückstand alsdann mit abs. A. (das 20fache des angewandten Öls) aufgenommen und mit einer gleichen Menge (wie Öl) paraffinfreien Braunkohlenteeröls, D. 0,85—0,86, versetzt. Dann erwärmt man auf 50° unter kräftigem Umschütteln, läfst abkühlen zuerst bei gew. Temperatur, zuletzt 2 Stunden in Eiswasser. Man filtriert nun bei 0° ab entweder im Eisschrank oder vermittels zweier ineinander gestellter Trichter, deren äufseren man mit Eisstücken füllt, wäscht dann mit abs. A. von 0° so lange aus, bis das Filtrat sich mit W. nicht mehr trübt, bringt das Paraffin u. das Filter in ein Wägeglas und trocknet bei 100°, wägt u. bestimmt den F. Läfst man den Zusatz von Braunkohlenteeröl fort, so erhält man höhere Ausbeuten an Paraffin mit etwas niederem F. Letztere Zahl würde aber den wahren Gehalt an Hartparaffin anzeigen. (Chem.-Ztg. **17**. 1410—11. 27/9.) MUHLERT.

Herlant, *Nachweis der Seife in Backwaren.* Vergleichende Analyse eines geseiften und eines ungeseiften Brotes ergaben nachstehende Resultate:

	Reines Brot. Für 10 g.	Brot mit 3 g Marseiller Seife auf 100 g Mehl. Für 10 g.
92%ig. alkoh. Extrakt	0,385 g	0,336 g
Acidität des alkoh. Extr. in ccm $^1/_{10}$ KOH	4,7 ccm	9,8 ccm
Ätherextrakt nach Erschöpfung mit A. .	0,059 g	0,163 g
Asche	0,366 g	0,162 g
Alkalinität der in W. lösl. Asche in Kubikzentimetern $^1/_{10}$ Normalsäure	2,3 ccm	3 ccm

Vf. hofft, dafs weitere Unterss. über die Menge des alkoh. Extraktes und die Alkalinität der in W. l. Asche von Backwaren diagnostisch wichtige Anhaltepunkte geben werden. (Rev. intern. falsific. **7**. 7. Brüssel.) HEFELMANN.

William Gustav Crook, *Nachweis von Baumwollsamenöl in Schmalz.* Man giebt in einen kleinen Porzellantiegel 10 g der Probe. Eine kleine Scheibe reinen Filtrierpapiers feuchtet man mit 12%ig. $AgNO_3$-Lsg. an u giebt sie auf die konkave Seite eines Uhrglases, das darauf mit dem Papier auf der unteren Seite, verkehrt auf den Tiegel mit der Probe gelegt wird. Den Tiegel setzt man in ein Ölbad ein, das man langsam auf 115,6° C. erwärmt. Alsdann zieht man den Brenner sofort weg. Noch bei Ggw. von weniger als 1% Baumwollsamenöl im Schmalz zeigt sich auf dem Silberpapier eine hellbraune bis beinahe schwarze Färbung. (Analyst **18**. 221. [18./7.*] London.) HEFELMANN.

Patente.

C. Kellner, Manchester, Grafschaft Lancaster, Gröfsbritannien, *Steigerung der chemischen Energie des Chlorgases.* Das Chlorgas wird in trockenem Zustande der Einw. eines hochgespannten, in rascher Folge umkehrenden elektrischen Wechselstromes oder eines hochgespannten, häufig absetzenden Gleichstromes unterworfen, indem man den Strom entweder als „dunkle Entladung" oder als Funkenstrom durch das Chlorgas sendet. Zur Ausführung des Verf. können im allgemeinen alle zur

Umwandlung von Sauerstoff in Ozon dienlichen Vorrichtungen Benutzung findet. Eine sehr zweckmäfsige Einrichtung setzt sich aus einer Anzahl von dünnwandigen, röhrenförmigen oder flachtrogförmigen, mit gut leitendem Material (Flüssigkeit, Metallspäne etc.) gefüllten Glaszellen zusammen, welche die Elektroden aufnehmen und in einem gemeinsamen Kasten so zu einander angeordnet sind, dafs zwischen ihnen ein Kanal zum Durchleiten des Chlorgases belassen bleibt. Das nach diesem Verf. behandelte Chlorgas kann zur Herstellung von Chlorpräparaten oder zu Bleichzwecken Verwendung finden und zeichnet sich in allen Fällen durch eine dem gewöhnlichen Chlor weit überlegene Reaktionsfähigkeit aus. (Patentbl. **14**. 847. DRP. 69 780. 5/2. 92.)

W. Hirsch, Radeberg, und **A. Tedesco**, Mügeln bei Dresden, *Darstellung von opaken Gläsern, bezw. Milchgläsern.* Milchgläser, welchen neben Thonerde Kryolith oder andere Fluoride als Trübungsmittel zugesetzt sind, haben den Übelstand, dafs sie, besonders wenn sie nachträglich noch erwärmt werden, nach kurzer Zeit anschlagen und blind werden. Dieser Mangel wird dadurch beseitigt, dafs dem Gemische Aluminium, Kohle oder in der Glasmischung Kohle erzeugende Körper zugesetzt werden. Dieser Zusatz hat noch den weiteren Zweck, konservierend auf den Hafenboden zu wirken. (Patentbl. **14**. 915. DRP. 69 979. 12/2. 92.)

Camille Alphonse Faure, Paris, *Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor und Ätzalkalien.* Der elektrolytische Behälter ist durch doppelpolige Elektroden *C* (aus gebranntem, kohlenhaltigem Thon) in mehrere Zellen geteilt, innerhalb welcher parallel zu den Elektroden zwei poröse, nicht durchbrochene Mauern, *A B* angeordnet sind, welche zur Aufnahme des Elektrolyten *e* dienen. Beim Durchgang des Stromes werden die Ionen durch die Mauern hindurch nach den hinter diesen befindlichen, mit Koks gefüllten Elektrodenräumen *cc*¹ geführt und an einer Wiedervereinigung mit dem Elektrolyten oder mit einander durch den in den beiden Mauern vorhandenen Reibungswiderstand verhindert. Die Mauer *A* ist mit einem gegen Gase undurchlässigen Aufsatz *a* versehen, die Rinne *g* dient zur Fortleitung des freiwerdenden Chlors. (Patentbl. **14**. 911. DRP. 70 727. 8/9. 92.)

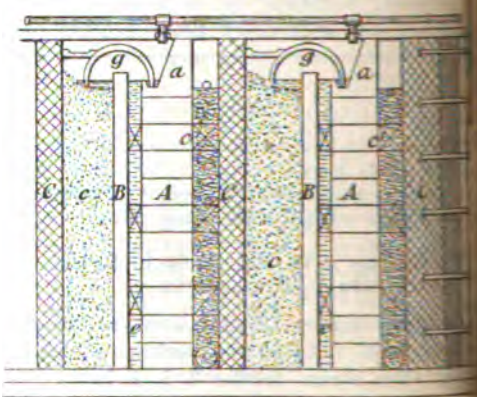


Fig. 101.

C. Braconier, Lüttich, Belgien, *Reinigung von kohlensaurem Kalk.* Das betreffende Rohmaterial wird mit einer Lsg. eines Ammoniaksalzes (z. B. von Chlorammonium) unter Druck erwärmt, wodurch sich l. Kalksalz bildet, und Ammoniumcarbonat entweicht, das nach seiner Verdichtung zum Ausfällen des Kalkes als Carbonat benutzt wird. (Patentbl. **14**. 969. DRP. 70 511. 31/5. 92.)

Chemische Fabrik Grünau-Landshoff & Meyer, Grünau bei Berlin, *Verwandlung der bei der Darstellung von Aminbasen abfallenden Eisenrückstände in unmittelbar zum gleichen Zwecke verwendbares Eisen.* Die von löslichen Metallsalzen und ihrem Chlorgehalt befreiten Eisenoxydrückstände werden zunächst bei einer unter der Schmelztemperatur verbleibenden Wärme (ca. 900°) durch ihren eigenen Kohlenstoffgehalt reduziert. Hierdurch entsteht eine schwammförmige Masse, der man im Überschufs Kohle zufügt, worauf, event. unter Zuhilfenahme reduzierender Gase, die Reduktion zu Ende geführt wird. (Patentbl. **14**. 911. DRP. 70 333. 8/1.

Schlufs der Redaktion: den 24. Okt. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. **Nr. 20.** **15. November.**

Apparate.

W. Gallenkamp, *Ein neuer Schwefelwasserstoffapparat.* Der neue Apparat soll besonders der Anforderung genügen, daſs die mit Eisen gesättigte Säure von dem Schwefeleisen getrennt wird. Es wird dies in der Weise erreicht, daſs von oben her nur stets so viel S. zufließt, als zur Gasentwicklung nötig ist, und die verbrauchte S. unten wieder abfließt. Ein Chlorcalciumturm *C* (Fig. 102) wird mit dem zu zersetzenden Material (FeS, $CaCO_3$, Zn etc.) gefüllt und oben mit einem Kautschukstopfen geschlossen, in welchen der Glashahn *h* und der Tropftrichter *S* eingeführt sind. Das Abfluſsrohr des letzteren ist, um eine scharfe Regulierung zu ermöglichen, in eine Kapillare ausgezogen, ebenso das untere Abfluſsrohr *H*. Die Regulierung geschieht hauptsächlich durch den Hahn *H*. Je nachdem hier ein gröſserer oder geringerer Druck zu überwinden ist, steigt oder fällt die Säure in dem Rohre *M*. Man reguliert so, daſs die Höhe der Fl. in *M* konstant wird. Der Säureverbrauch ist ein geringer, und dieselbe wird vollständig ausgenutzt. Schmutzteilchen sammeln sich auf dem Boden des unteren Teiles *O* an und können nicht in das Rohr *H* gelangen und die Kapillare verstopfen. Endlich erfüllt der Apparat auch die Bedingung, daſs alle seine Teile billig u. leicht zu ersetzen sind. (Chem.-Ztg. **17**. 1452 bis 1453. 4/10.) MUHLERT.

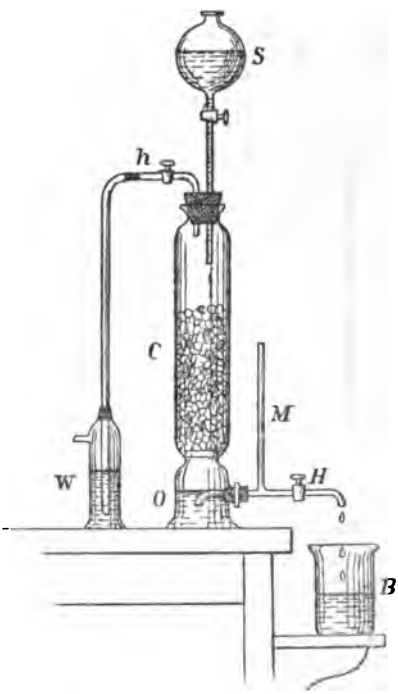


Fig. 102.

F. Gantter, *Ein neues Gasvolumeter von allgemeiner Verwendbarkeit.* Der App. ist geeignet, zur volumetrischen Bestimmung von CO_2 und von N_2O_5- u. NH_3-Stickstoffs. Das Prinzip des Apparates: Messung der durch das entwickelte Gas verdrängten W.-Menge ist bereits von F. MOHR für diesen Zweck in anderer Form verwendet worden. Das Charakteristische des Apparates besteht 1. in der Einlaſspipette *B* (Fig. 103), mittels der man die Entwicklungsflüssigkeit (HCl oder Bromlauge) innerhalb des geschlossenen und fertig eingestellten Apparates tropfenweise auf die Substanz flieſsen lassen kann, ohne daſs die zufließende Fl. das Volum im Inneren des Apparates vermehrt; 2. in dem Barometerrohr *C*, das erlaubt das Entwicklungsgefäſs *A* zu erhitzen und nach dem Sd. Druck und Temperatur im Apparate wie vor dem Sd. herzustellen. Der Fehler der Gasabsorption in der Entwicklungsflüssigkeit wird dadurch vermieden, daſs man ohne Gefahr sd. kann, u. es

lassen sich also auch solche gasometrische Verfahren ausführen, bei denen die Rk.-Fl. sd. müssen. Der Apparat besteht aus den vier Hauptteilen: Entwicklungsgefäfs *A*, Einlafspipette *B*, abgekürztes Barometerrohr *C*, Cylinder *D* mit der zu verdrängenden Fl. und Kühlcylinder *E*. — Die Glashahneinlafspipette *B* wird mittels Kautschukstopfens auf *A* gesetzt und Arm *a* von *A* mit Arm *b* von *B* durch Kautschukschlauch verbunden. *B* ist mit einem Kautschukpfropfen geschlossen, in dessen Bohrung Rohr *c* sitzt, das mittels Kautschukschlauches mit dem wagerechten, an *C* angeschmolzenen Rohr *d* verbunden ist, dessen anderes rechtwinklig gebogenes Ende in dem doppelt durchbohrten Stopfen von *D* steckt. Durch die zweite Bohrung dieses Stopfens geht bis auf den Boden von *D* Glasrohr *f*, dessen oberes rechtwinklig gebogenes Ende Glashahn *g* trägt. *f* dient zum Abfluſs der verdrängten Fl. und ist durch einen langen Kautschukschlauch mit einem zweiten, oben kurz gebogenen Glasrohr *f* verlängert.

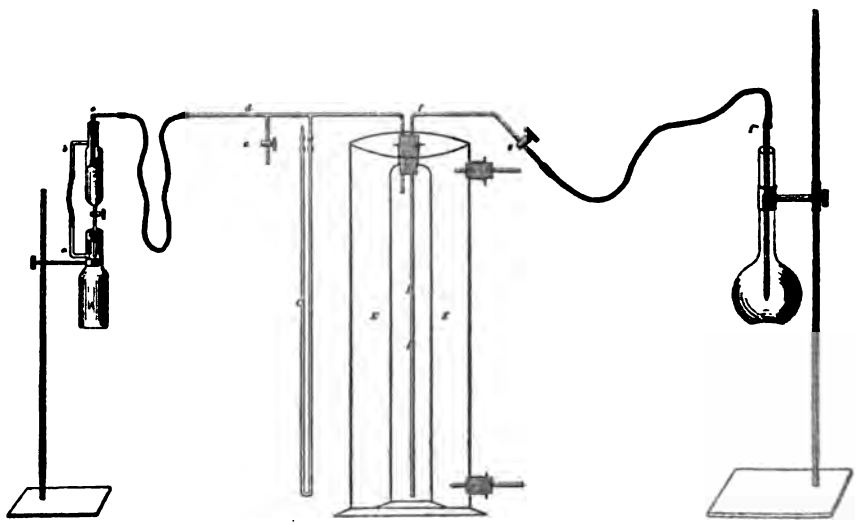


Fig. 103.

Beschicken des Apparates: Man bringt die Substanz mittels Wägerohres nach *A* und l. sie, wenn nötig, in W., setzt *B*, mit der Entwicklungsflüssigkeit gefüllt, auf *A*, verbindet *a* und *b* durch Schlauch und ebenso *c* und *d*. *D* und *f* müssen bis zur Spitze von *f'* ohne Luftblasen mit der Verdünnungsflüssigkeit gefüllt sein. *f'* taucht in einen partiell mit Verdrängungsflüssigkeit gefüllten Kolben ein. *C* ist bis zur Mitte beider Schenkel mit gefärbtem W. gefüllt. *g* bleibt nach erfolgter Füllung von *A* geschlossen. — Nun setzt man *A* in den Kühlcylinder *E* und wartet, bis das W. in dem einen Schenkel von *C* nicht mehr steigt, *A* also die Temperatur von *E* angenommen hat. Öffnet man jetzt nach vollendeter Abkühlung Hahn *e*, so gleicht sich die Druckdifferenz in *C* wieder aus, und das W. stellt sich in beiden Schenkeln von *C* gleich hoch ein. Beim Schliefsen von *e* mufs der Wasserstand in *C* gleich bleiben, anderenfalls öffnet man *e* nochmals und wartet etwa 10 Minuten auf den Temperaturausgleich.

Entwicklung des Gases. *A* wird an einem Stativ hoch gestellt und *f'* vorsichtig in einen leeren Mefskolben gestellt und dieser an einem Stativ so hoch gehängt, dafs die Spitze von *f'* einige Zentimeter tiefer steht als der Spiegel der Ver-

drängungsflüssigkeit in *D*. Hierauf öffnet man *g*, wodurch eine gewisse Menge Fl. in den Meſskolben flieſst und das W. in dem einen Schenkel von *C* steigt. Man öffnet jetzt vorsichtig den Hahn von *B*, so daſs die Entwicklungsflüssigkeit tropfenweise nach *A* flieſst, und erhitzt *A* zum Sd., sobald die Gasentwicklung in der Kälte aufgehört hat. *f'* rückt man während des Siedens stets unter den Spiegel von *D*, nach beendigtem Sd. jedoch so hoch, daſs während der ganzen Dauer des Abkühlens *f'* über dem Spiegel von *D* steht. Beim Abkühlen wird durch *f'* stets die durch Abkühlung bewirkte Volumabnahme entsprechende Wassermenge aus dem Meſskolben nach *D* zurückgesaugt. Schlieſslich kühlt man *A* in *E* ab, senkt den Meſskolben langsam tiefer, so daſs das W. im äuſseren Schenkel von *C* und sich mit dem im inneren Schenkel von *C* gleichstellt. In diesem Moment schlieſst man *g* und wartet, ob der Stand gleich bleibt. Steigt er im inneren Schenkel zurück, so muſs man noch länger warten, öffnet *g*, stellt durch Hochheben des Meſskolbens den Stand in beiden Schenkeln von *C* wieder gleich, schlieſst *g* und wartet, ob nunmehr der Stand 10 Min. lang gleich bleibt. Nun hat man im Inneren des Apparates gleiche Druck- und Temperaturverhältnisse wie zu Beginn des Versuches, und die ausgeflossene Fl. entspricht genau dem Volum des entwickelten Gases bei diesem Druck und dieser Temperatur.

Messen der ausgeflossenen Flüssigkeit. Man füllt den Meſskolben aus einer Bürette mit der Verdrängungsflüssigkeit bis zur Marke auf u. erfährt das Vol. der verdrängten Fl. aus der Differenz.

Um jede Reduktionsrechnung zu vermeiden, stellt man bei Beginn einer Versuchsreihe zunächst durch einen Normalversuch fest, wie viel Kubikzentimeter Fl. durch 1 mg des entwickelten Gases verdrängt werden. Dieser Normalversuch dauert nur $^1/_2$ Stunde.

1. *Bestimmung von* CO_2. Das Verfahren gestattet, groſse und kleine Mengen CO_2 (4—200 mg) exakt zu bestimmen. Als Verdrängungsflüssigkeit dient $CaCl_2$-Lsg. von D. 1,4; besser noch ist Urannitratlösung von D. 1,6—1,8. — *Bestimmung von Ammoniak-N.* Resultate exakt. Als Verdrängungsflüssigkeit dient verdünntere $CaCl_2$-Lsg. — 3. *Best. von Nitrat-N.* Erwärmt man verd. KNO_3 bei Ggw. konz. H_2SO_4 mit Cu, so wird KNO_3 quantitativ zers.:

$$2HNO_3 + 3Cu + 3H_2SO_4 = 2NO + 3CuSO_4 + 4H_2O.$$

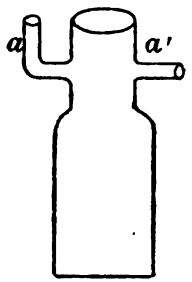


Fig. 104.

Man bringt in *A* 500 mg Nitrat, löst in 10 ccm W. auf, wirft in die Lsg. einige Spiralen von völlig reinem Cu-Draht und füllt in *B* 5 ccm konz. H_2SO_4. Vor der Zers. füllt man den Apparat mit W. und benutzt ein Entwicklungskölbchen, daſs auſser dem zur Verb. mit *B* dienenden Arm *a* noch einen kurzen wagerechten Arm *a'* besitzt (Fig. 104), der mit einem konstanten H-Apparat verbunden ist. Man öffnet *e* und läſst *H* durch *a'* in *A* eintreten und bei *e* entweichen. Im übrigen ist das Verf. das gleiche wie beim Arbeiten in Luftatmosphäre. H_2SO_4 muſs tropfenweise nach *A* flieſsen, bis sich langsame Gasentwicklung an den Cu-Spiralen zeigt. Um eine zu groſse Wärmeentwicklung und Entwicklung roter Dämpfe zu verhüten, muſs man mit weiteren Zusätzen von H_2SO_4 sehr vorsichtig sein, eventuell die Entwicklung durch Kühlen in *E* mäſsigen. Zuletzt stellt man unter öfterem Schütteln in ein h. Wasserbad ein. Als Verdrängungsflüssigkeit dient eine $CaCl_2$-Lsg. wie bei der Ammoniak-N-Bestimmung. Resultate um 0,1—4% zu hoch. — Bezugsquelle für den Apparat: W. Schlieb in Heilbronn. (Z. anal. Chem. **32**. 553—64. Heilbronn a. N., Labor. Vfs.) Hefelm.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. E. Beach, *Über den Gebrauch von Cuprinitrat im Voltameter und das elektrochemische Äquivalent des Kupfers.* Das Cuprinitrat bietet im Voltameter den Vorteil, daſs das Gewicht des abgeschiedenen Kupfers nicht von der Stromdichte abhängt, daſs es die Anwendung groſser Stromdichte gestattet, daſs das Gewicht des abgeschiedenen Kupfers zwischen 10 und 35° von der Temperatur unabhängig ist, daſs die Lsg. wiederholt gebraucht werden kann, und daſs das Äquivalent bis auf 4 Stellen genau mit dem aus den besten chemischen Bestimmungen berechneten übereinstimmt. RICHARDS fand $3294{,}4 \times 10^{-7}$, der Vf. in zwei Reihen $3294{,}8 \times 10^{-7}$ u. $3293{,}9 \times 10^{-7}$. Wenn die Stromdichte den Wert von 0,25 Ampère auf den Quadratzentimeter erreicht, wird das Kupfer am Rande der Kathode etwas gefranzt aber nicht schwammig; bei groſsen Stromdichten setzt man viel Salmiak zur Lsg. (Am. J. Science, SILIMAN, August 1893; Philos. Mag. [5.] **36**. 384. Oktober.) BODLÄNDER.

J. F. Eijkman, *Refraktometrische Untersuchungen.* In vielen Fällen ist es sehr schwierig, auf chemischem Wege zu unterscheiden, ob ein kenomerer oder stereoisomerer Körper vorliegt, und würde es daher von groſser Bedeutung sein, wenn diese Frage auf optischem Wege entschieden werden könnte. Die optische Prüfung von mehreren Isomeren, welche zu den nicht gesättigten fetten Säuren gehören, wie die Tiglin- und Angelikasäure etc., zeigte, daſs sie sehr nützliche Hinweise geben kann, daſs aber dieselbe auf ein viel gröſseres Material ausgedehnt werden muſs, wenn sich allgemeine Schlüsse aus ihr ziehen lassen sollen.

Vorliegende Mitteilung behandelt das Refraktions- und Dispersionsäquivalent der Homologie (CH_2).

Es sind die erhaltenen Resultate in Tabellen zusammengestellt, welche zunächst ungesättigte fette Säuren (Akrylsäure, Methakrylsäure, Crotonsäure etc.), dann eine Reihe gesättigter fetter Säuren (Propionsäure, Buttersäure etc.) umfassen, und aus deren Daten sich als Refraktionsäquivalenten für CH_2 der Wert 7,589 u. für H.COOH = 12,92 ergeben. Abweichungen hiervon, welche sich bei den Anfangsgliedern der Reihen zeigten, sind nach Vf. irgend einer Störung zuzuschreiben.

Aus den Resultaten der untersuchten Alkohole (Äthylalkohol etc.) ergiebt sich für $H.CH_2.OH$ die Refraktion 12,93, ein Wert, welcher auch für H.COOH der höheren Glieder der Fettsäurereihe von der Propionsäure ab gefunden wurde (s. o.).

Es läſst sich daher schlieſsen, daſs das molekulare Brechungs- und Dispersionsvermögen der Gruppen $H.CH_2OH$ und H.COOH gleich sind, und daſs man nur infolge eines störenden Momentes bei den Anfangsgliedern eine Abweichung findet.

Hinsichtlich der gesättigten normalen KW-Stoffe ergab *Paraffin* $C_{36}H_{74}$ (F. 70°) für CH_2 ebenfalls den Wert von 7,58.

Die gleichen Verhältnisse hinsichtlich der Werte für CH_2 zeigten sich bei Ketonen (Methyläthylketon, Methylhexylketon etc.), Nitrilen (Acetonitril, Propionitril etc.), Amiden (Formamid, Acetamid etc.), welche in den Anfangsgliedern niedrigere Werte gaben, dann aber in den höheren Gliedern obige Zahlen erreichten. Höhere Werte in den Anfangsgliedern zeigten die homologen KW-stoffe des Benzols (Bzl., Durol, Pentamethylbenzol etc.), die Oxime (Acetaldoxim, Propionaldoxim etc.), die Alkyljodüre (Propyljodid, Cetyljodid), die Phenylate (Anisol, Phenetol etc.). Bei Eintritt von CH_2 zwischen H und den Benzolkern steigen die Anfangswerte der Homologen, nehmen aber wieder ab, so daſs das dritte Glied der Reihe schon den normalen Wert erreicht.

Unverändert finden sich die Werte bei den Homologen des Phenols und der Benzoësäure.

Es läßt sich schließen, daß bei den Homologen des Benzols die Werte der substituierten CH_2 unabhängig sind von der Zahl der durch Seitenketten substituierten Wassersoffatome, selbst wenn eines derselben durch OH oder COOH ersetzt ist, und daß ferner die refraktometrische Prüfung keinen Hinweis auf die relative Stellung (o-, m- oder p-) der substituierten Gruppen giebt. Wohl aber erlaubt die refraktometrische Methode, mehrere Isomere, Derivate des Benzols, Diphenyls, Naphtalins, Anthracens etc., zu unterscheiden, welche sich durch die Zahl von CH_2 in den Seitenketten unterscheiden. Es geben z. B. die drei Kresole (o, m u. p) identische Werte; ebenso waren die Werte für CH_2 in den Seitenketten CH_3, C_2H_5, C_3H_7 der Phenole, der Toluylsäuren und der 1—6-fach substituierten KW-stoffe identisch.

Alle untersuchten Reihen stimmen darin überein, daß die Refraktion der Homologie für die vorgeschrittenen Glieder identisch ist, während bei den Anfangsgliedern sich dieselbe von dem konstanten Wert entfernt. Eine übersichtliche Darstellung hierüber giebt Vf. durch Eintragen der Werte in ein Koordinatensystem und Entwicklung der Kurven.

Auch die Dispersion ist eine konstante, u. zeigt sich die Analogie zwischen Refraktion und Dispersion auch in den Fällen, in welchen die Refraktion anormal ist, indem sie mit dieser steigt u. fällt. In manchen Fällen wird die Dispersion negativ, während die Refraktion nur eine bedeutende Erniedrigung erfahren hat.

Eine Erklärung der Anomalien der gefundenen Dispersionen ergiebt sich aus Folgendem: Es seien A und B zwei Atome oder Atomgruppen mit den Dispersionen a und b im freien Zustande, und hat man nur anzunehmen, daß jede chemische Verb. dieser Atome eine Vermehrung der Dispersion und der Refraktion für einen Strahl von meßbarer Wellenlänge der Art bewirkt, daß die Molekulardispersion der Verb. AB größer sei als $a + b$. Bezeichnen wir diese Vergrößerung mit ab, so wird dieses verändert werden, sobald die chemische Verb. modifiziert wird. Setzen wir zwischen A und B eine Gruppe CH_2 mit dem Dispersionsäquivalent H im freien Zustande, so wird die Größe ab je nach der Natur der Atome A und B und der Größe von ab vermindert oder verschwinden; zu gleicher Zeit wird sich aber in der Verb. $A.CH_2.B$ ein wachsender Einfluß von A auf CH_2 und von CH_2 auf B geltend machen, und es wird also von der relativen Größe von ab und aHb abhängen, ob man für den homologen Wert eine verkleinerte oder vergrößerte Zahl finden wird.

Der erste Fall findet sich in den Fettsäuren, den primären Alkoholen etc., wo $ab > aHb$, während der zweite Fall durch die Benzolkohlenwasserstoffe, die Jodüre etc. repräsentiert wird, wo $ab < aHb$ ist.

Das zweite eingeführte CH_2 wird noch eine Erniedrigung von ab bewirken, wenn dieses nicht durch das erste CH_2 auf O gebracht wurde, und zu gleicher Zeit findet Veränderung von aHb in $aH + HH + Hb$ statt. Dieses kann je nach der Natur der Gruppen A und B eine Vermehrung oder eine Verminderung bewirken, so daß in gewissen Fällen der Wert der Homologie in den ersten Gliedern erniedrigt oder ganz normal ist und sich in dem zweiten und dritten Glied mehr oder weniger vermehrt. Ist einmal der Einfluß von ab unterdrückt, so enthalten alle folgenden Glieder die Momente aH u. Hb und unterscheiden sich nur durch die Zahl der dazwischen geschobenen CH_2-Gruppen. Der Wert der Homologie bleibt alsdann konstant, weil das Moment HH unabhängig von der Zahl der Gruppen CH_2 ist, welche durch A u. B nicht mehr beeinflußt sind.

Die durch die Vermittlung von CH_2 bewirkte Unterdrückung der Vergrößerung, welche durch die direkte Verb. von A u. B bewirkt wird, steht damit im Einklang, daß das erste CH_2 in den meisten Fällen fast vollständige Normalität herbeiführt, und daß in allen Fällen, wo man zwischen dem ersten und zweiten Glied einen erniedrigten oder negativen Wert für die Homologie findet, die Molekularrefraktionen

u. dispersionen des Anfangsgliedes gröfser sind als jene, welche man aus den Verbb. von *A* u. *B* mit Wasserstoff ableiten kann.

HCOOH hat in der Ameisensäure selbst den Wert $(A-1)MV = 13{,}61$, welcher ungefähr 0,7 gröfser als in allen Gliedern der Reihe der Fettsäuren ist. Durch Addition erhält man für:

$$C_6H_6\ (42{,}25) + HCOOH\ (13{,}61) = 55{,}86.$$

Zieht man hiervon den bei den höheren Gliedern der gesättigten KW-stoffe für H_2 gefundenen Minimalwert = 2,06 ab, so finden wir für C_6H_5COOH = 55,86—2,06 = 53,80, während der Vers. die höhere Zahl 54,29 giebt.

Bei $C_6H_5.C_6H_5$ berechnet sich 82,44 und wurde 85,59 gefunden, so dafs hier die Molekularrefraktion höher als die doppelte des Benzols ist, und hat demnach die Wegnahme zweier Wasserstoffatome aus 2 Benzolmolekülen zur Bildung von Diphenyl nicht eine Verminderung von 2.42,25 = 84,5, sondern eine Erhöhung auf 85,59 bewirkt. (Forts. folgt.) (Rec. trav. chim Pays-Bas **12**. 157—97. 27/9.) WACHTER.

K. Ångström und **W. Palmaer**, *Das ultrarote Spektrum des Chlors und des Chlorwasserstoffes*. Vff. haben die Absorption des Chlorgases und des Chlorwasserstoffgases im ultraroten Teil des Spektrums mit dem Spektrobolometer untersucht. Das Chlor besitzt einen schwachen Absorptionsstreifen mit Maximum der Absorption für die Wellenlänge 4,28 μ. Der Chlorwasserstoff besitzt einen viel stärkeren Absorptionsstreifen mit Maximum der Absorption für die Wellenlänge 3,41 μ. Die Lage dieses Maximums der Absorption stimmte überein mit dem von JULIUS (Verh. d. Akad. VAN WET. Amsterdam 1892. Deel 1 Nr. 1) gefundenen Maximum der Strahlung für in Chlorgas brennenden Wasserstoff. (Öfvers. af K. Svenska Vet. Ak. Förh. 1893. 389. [7/6.*] 15/10.) PALMAER.

Flawian Flawitzky, *Klassifikation der Haloidsalze nach der Theorie der chemischen Formen*. Vorläufige Abhandlung bildet eine Fortsetzung zu der früher (S. 409) vom Vf. dargelegten Theorie über den Zusammenhang zwischen den Formen der O- und H-Verbb. der Elemente, und ordnet Vf. hier die Verbb. der siebenwertigen Halogene seiner Theorie unter. Zur Klassifikation der Oxyhaloidsalze dienen die Typen $R(OH)_7$, als Grundform und deren drei Anhydride $R(OH)_5O$, $R(OH)_3O_2$, $R(OH)O_3$. Der Orthoform entspricht beispielsweise das Salz $LiClO_4.3H_2O = Cl(LiH_6)O_7$, dem ersten Anhydrid entsprechen die Hydrate $HClO_4.2H_2O$ und $HJO_4.2H_2O$, die als fünfbasische Säure eine Reihe von Salzen aufweisen, in denen der H ganz oder teilweise durch Metalle ersetzt ist. Ebenso ist für das zweite Anhydrid eine Reihe von tri-, di- und monometallischen Salzen vorhanden, sowie für das dritte Anhydrid die normalen Salze. Auch die Hydrorthoform $RH(OH)_6 = RHO_4.3H_2O$ hat ihre Vertreter. Die drei Anhydride derselben können in gesättigter oder zweiatomig ungesättigter Form auftreten: $RH(OH)_4O$ und $[R(OH)_5]''$; $RH(OH)_2O_2$ und $[R(OH)_3O]''$; RHO_3 und $[R(OH)O_2]''$. Weiterhin geht Vf. auf die Struktur der Pyroanhydride ein, die aus der allgemeinen Form $RH_{2n+1}O_m$ (wo n = 3,2 oder 1, und m = 1—7) durch Aneinanderlagerung unter Austritt von H_2O entstehen. Die durch Austritt von H_2O aus den gewöhnlichen Pyroanhydriden (aus einem oder mehreren Rad.) entstehenden Formen nennt Vf. polymere oder Polyanhydride, und zwar erste, zweite, dritte, je nach ihrer Abstammung. — Behufs Klassifikation der reinen Haloidsalze leitet Vf. dieselben her von Tetrahydrorthoform, $RH_4(OH)_3$. Die allgemeine Form der Haloiddoppelsalze ist enthalten in dem schon a. a. O. vom Vf. gegebenen Ausdruck $M^mR_m + nM'R + k(m-n)H_2O + lnH_2O$, wo m und n die Anzahl der Haloidatome bezeichnen; k = 0, 1, 2, 3; l = 0, 1, 2, 3, 4, 5. Wird m = 0, so erhalten wir als Form der einfachen Haloidsalze $M^mR_m + kmH_2O$, und für k = 0 die der einfachen wasserfreien Salze. Für $n>0$ wird die Form des Doppelsalzes

$M^mR_m + nM'R + k(m-n)H_2O$. Die für m = n entstehenden Salze nennt Vf. volle wasserfreie Doppelsalze, im Gegensatz zu den nicht vollen, wo $m \gtrless n$, u. k = 0. Die Hydrate, in denen das W. an ein nicht mit einem anderen Haloidatom verbundenes, also 6 freie Affinitäten bietendes Haloid tritt, nennt Vf. Hydrate erster Ordnung, zum Unterschiede von den Hydraten zweiter Ordnung, in denen das W. an ein Haloidpaar gebunden ist, wie etwa $\overline{R}\equiv \overset{H_2O}{\vdots} \equiv R$; $\overline{R}\,\overline{5H_2O}\,\overline{R}$. Dazwischen stehen die gemischten Hydrate. Vf. dehnt seine Theorie auch auf die niedrigsten Haloidverbb. aus und behandelt hier die noch übrigen drei Grundformen $RH_3(OH)_2$, $RH_6(OH)$, RH_7, die Penta-, Hexa- und Heptahydrorthoform, für welche einstweilen noch keine Vertreter bekannt sind. Da die Form RH_2 nach der Theorie nicht zulässig ist, nimmt Vf. für die Semihaloidverbb. die gemischte Form an: $RH_3 + RH_2(OH) - H_2O = R_2H_4$. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 223—62. 8/4. [13/5.*] Chem. Lab. d. Univ. zu Kasan.) WIHTOL.

F. A. H. Schreinemakers, *Theoretische und experimentelle Untersuchung über kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen, mit oder ohne Doppelsalzbildung. (Mit 5 Textfiguren.)* Zwei Salze können mit W. eine ganze Reihe kryohydratische Temperaturen liefern, d. h. Temperaturen, bei denen ein Gemisch von Eis und festem Salz ausfriert. Allein kryohydratische Temperaturen im strengen Sinne, d. h. Temperaturen, bei denen die ganze Lsg. bei konstant bleibender Temperatur zu einem Gemisch von Eis und festem Salz erstarrt, giebt es nur eine einzige, diejenige nämlich, bei der die beiden festen Salze und Eis gleichzeitig mit der Lsg. im Gleichgewicht sind. Von dieser Temperatur weist Vf. nach, daſs sie unter den beiden kryohydratischen Temperaturen liegen muſs, die jedem der beiden festen Salze einzeln zukommen, vorausgesetzt, daſs die beiden festen Salze nicht zu einem neuen festen Körper (Doppelsalz) sich vereinigen. So erstarrt eine gesättigte Lsg. von KCl bei —10,7°, von NH_4Cl bei —15,3° zu einem festen Gemisch von Salz und Eis, während eine an beiden Salzen gesättigte Lsg. erst bei —17,7° vollständig erstarrt. Vf. weist darauf hin, daſs dieser Satz sich für wenig lösliche Salze auch aus den speziellen Anschauungen der Ionentheorie ableiten läſst.

Für den Fall, daſs die beiden Salze ein Doppelsalz zu bilden im stande sind, beweist Vf. folgende Sätze: die kryohydratische Temperatur einer Lsg. im Gleichgewicht mit Doppelsalz u. einer seiner Komponenten ist niedriger wie die kryohydratische Temperatur einer Lsg. im Gleichgewicht mit dieser Komponente allein und im Falle, daſs das Doppelsalz ohne Zers. löslich ist, auch niedriger als die kryohydratische Temperatur des Doppelsalzes allein; ist letztere Bedingung nicht erfüllt, so liegt die kryohydratische einer Lsg. im Gleichgewicht mit Doppelsalz und der Komponente, die sich nicht absetzt, niedriger als diejenige einer Lsg., die mit dem Doppelsalz und der Komponente, die sich absetzt, im Gleichgewicht sich befindet. Experimentell hat Vf. die Doppelsalze $PbO_2.KJ.2H_2O$ und $CuSO_4(NH_4)_2.SO_4.6H_2O$ untersucht. (Z. physik. Chem. **12**. 73—93. Lab. Leiden.) NERNST.

C. Schall, *Studien mit dem Beckmann'schen Siedeapparat. (Mit 5 Textfiguren.)* Vf. bestimmt das Molekulargewicht von α-, β-, γ-Carbodiphenylimid in verschiedenen Lösungsmitteln; es ergab sich in allen Fällen in wenigstens einem der stark dissociierenden Lösungsmittel (Aceton, Essigsäureäthylester) eine mit der einfachsten Formel $C{\equiv}(NC_6H_5)_2$ stimmendes Molekulargewicht; in Benzol lieferte die Gefriermethode hingegen durchweg auf Doppel- bis Tripelmoleküle hinweisende Zahlen, während dieselben in Naphtalin bald nach der Auflösung in einfachere sich spalten. Ähnlich lagen die Verhältnisse für α- und β-Carbodi-p-tolylimid. (Z. physik. Chem. 145—54. Lab. Zürich.) NERNST.

Arthur A. Noyes, *Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittels Löslichkeitsversuchen.* Den von ARRHENIUS (Seite 921) versuchten Nachweis, daſs der Grad der elektrolytischen Dissociation nicht aus der gegenseitigen Beeinflussung der Löslichkeit wenig löslicher Salze zu berechnen sei, erklärt Vf. für hinfällig, weil ARRHENIUS irrtümlicherweise allen binären Salzen gleiche Dissociation zugeschrieben hat, während aus seinen eigenen Verss. auf eine nicht unerhebliche Verschiedenheit zu schlieſsen ist. Zur Entscheidung der obigen Frage ist weiteres Beobachtungsmaterial erforderlich, das Vf. beizubringen beschäftigt ist.

Ferner weist Vf. die Auffassung von ARRHENIUS, der von der „Löslichkeit eines Ions" spricht, als irrtümlich zurück, weil die Ionen auſserhalb der Lsg. nicht existenzfähig sind, u. man von Löslichkeit überhaupt nur bezüglich eines bestimmt definierten und mit der Lsg. in Berührung befindlichen Stoffes sprechen darf. (Z. physik. Chem. **12**. 162—66. Boston.) NERNST.

John Shields, *Über Hydrolyse in wässerigen Salzlösungen. (Mit 2 Textfiguren.)* (Z. physik. Chem. **12**. 167—87. — C. **93**. I. 920.) NERNST.

Leo Liebermann und **Stefan Bugarszky**, *Beiträge zur Theorie der wässerigen Lösungen von Salzgemischen.* Wenn man zwei Lsgg., von denen eine z. B. je ein Mol. NaCl und KNO_3 pro Liter enthält, während in der anderen nur ein Mol. NaCl sich befindet, mit einander in Oberflächenberührung bringt, so wird in dem Falle, daſs die erste Lsg. im Sinne der älteren Theorie NaCl, $NaNO_3$, KCl, KNO_3 enthält, das NaCl aus der zweiten in die erste Lsg. diffundieren, da ja infolge der erwähnten Umsetzung der NaCl-Gehalt in der ersten Lsg. abgenommen hat, und das NaCl notwendig von Orten höherer zu solchen niederer Konzentration wandern muſs. Andererseits muſs das gebildete KCl aus der ersten in die zweite Lsg. wandern, und da KCl und NaCl verschieden schnell diffundieren, so muſs der Chlorgehalt der Lsgg. sich ändern.

Nimmt man hingegen im Sinne der neueren Theorie an, daſs die Salze in die Ionen dissociiert sind, so befinden sich in beiden Lsgg. gleichviel Cl-Ionen, und es liegt daher nach der Meinung der Vff. kein Grund vor, daſs der Chlorgehalt der Lsgg. sich ändert, weil eben keine Konzentrationsdifferenz bezüglich der Cl-Ionen besteht (diese Folgerung ist nicht ganz zutreffend, weil die Ionentheorie notwendig das Auftreten elektrostatischer Kräfte verlangt; vgl. **88**. 1343 und ARRHENIUS, **92**. II. 642. D. Ref.)

Der Vers. lehrte, daſs thatsächlich der Cl-Gehalt während einer zweiunddreiſsigtägigen Diffusion sich nicht änderte; ähnlich verhielt sich Kupfersulfat und Chlornatrium gegenüber Kupfersulfat, wobei der Kupfer- und Schwefelsäuregehalt, und Ammoniumoxalat und Natriumacetat gegenüber Ammoniumoxalat, wobei der Oxalatgehalt während längerer Diffusionszeit konstant blieb. (Z. physik. Chem. **12**. 188—95. 18/8. Budapest.) NERNST.

E. Nickel, *Über die Ermittlung der räumlichen Anordnung im Molekül. (Mit 1 Textfigur.)* Vf. macht einen Vers., um die Zahl der möglichen optischen Isomeren durch graphische Darst. zu veranschaulichen. Der wesentlich geometrische Inhalt der Notiz gestattet keinen kurzen Auszug. (Z. physik. Chem. **12**. 275—79.) NERNST.

G. Bakker, *Bemerkung über den Molekulardruck.* Der manometrisch bestimmbare Druck in einem Gase oder in einer Fl. kann aufgefaſst werden als Differenz zwischen einem thermischen Druck, herrührend von der kinetischen Energie der Moleküle, und der Kohäsion, welch letztere Gröſse auch als „Molekulardruck" bezeichnet wird; Vf. diskutiert die Hypothesen von CLAUSIUS und VAN DER WAALS; ein kurzer Auszug läſst sich aus seinen Rechnungen nicht gut geben. (Z. physik. Chem. **12**. 280—86. Schiedam.) NERNST.

M. Carey Lea, *Über endothermische durch mechanische Kraft hervorgerufene Reaktionen. Erster Teil.* Silberhaloide erfahren durch Druck keine direkt sichtbare Veränderung, wohl aber werden sie, wie der Vf. (**92**. II. 153) nachwies, so verändert, daſs sie sich bei der Entwicklung schwärzen, während die nicht gedrückten Stellen nicht reduziert werden. Der Druck ruft also hier eine endothermische Rk. hervor, während bei den bekannten Verss. von SPRING durch den Druck exotherme Rkk. fester Körper bewirkt werden. Um zu prüfen, ob bei sehr starken Drucken auch andere endotherme Rkk. stattfinden können, lieſs der Vf. einen besonderen Schraubstock bauen, mit dem Drucke bis zu 70 000 Atmosphären (berechnet) ausgeübt werden konnten. Die zu prüfenden Substanzen wurden in einer Hülle von Platin- oder Silberblech dem Druck ausgesetzt. Sulfit, Salicylat und Carbonat von Silber schwärzten sich unter dem Einfluſs des Druckes, Tartrat und Oxyd wurden nicht verändert. Eisenoxyd wurde nicht reduziert, Kaliumplatinbromid und Ammoniumplatinchlorid wurden geschwärzt. Kaliumchlorat für sich wurde nicht verändert; in einem Gemisch von Kaliumchlorat und Silbernitrat bildete sich etwas Chlorsilber. Merkurioxyd schwärzt sich etwas, wahrscheinlich unter Reduktion zu Merkurooxyd. Merkuro- u. Merkurichlorid werden nicht verändert. Rotes Mekurijodid wurde stark geschwärzt, ohne daſs durch A. ausziehbares Jod freigemacht wurde. Quecksilberoxychlorid wurde stark geschwärzt. Natriumthiosulfat wurde in einen harten durchsichtigen Kuchen verwandelt, ohne eine andere Veränderung zu erleiden. Aus den Verss. mit positivem Ergebnis geht hervor, daſs der mechanische Druck in chemische Energie umgewandelt werden kann. (Philos. Mag. [5.] **36**. 351—54. Okt.) BODL.

G. Bodländer, *Versuche über Suspensionen I.* Die Geschwindigkeit, mit welcher sich aus einer wss. Fl. suspendierte unl. Substanzen absetzen, ist auſser von anderen Umständen wesentlich von der Zus. des W. abhängig. Um den Einfluſs verschiedener gelöster Substanzen auf die Geschwindigkeit des Absetzens vergleichen zu können, wurde festgestellt, wie viel *Kaolin* aus einer wss. Suspension nach einer bestimmten Zeit mehr ausgefallen war, wenn das W. bestimmte Mengen verschiedener gel. Stoffe enthielt, als aus einer sonst gleichen Suspension in reinem W. Die quantitative Bestimmung des Kaolins erfolgte teils durch Wägung des nach Eindampfen eines bestimmten Volums der Suspension erhaltenen Rückstandes, teils pyknometrisch aus D. des Kaolins durch Feststellung des Gewichtsunterschiedes gleicher Volume Suspension und reinen W. Verss. über die Abhängigkeit der Klärungsgeschwindigkeit von der Menge des zu Beginn in der Suspension enthaltenen Kaolins ergaben keine einfachen Beziehungen, und deshalb wurde die Wirkung jeder l. Substanz festgestellt durch Vergleich der Klärung einer bestimmten Suspension unter dem Einfluſs eines bestimmten Zusatzes mit der Klärung, die die nämliche Suspension unter sonst gleichen Bedingungen ohne Zusatz erlitt.

Alle in W. l. Stoffe lassen sich nach ihrer Einw. auf Suspensionen in zwei Gruppen teilen. Zu der ersten gehören die Elektrolyte, und diese wirken schon in sehr geringen Mengen klärend ein; die Nichtelektrolyte bilden die zweite Gruppe, u. sie sind auch in groſsen Mengen ohne klärende Wirkung. Die klärende Wirkung eines Elektrolyten steht nicht in einfacher Beziehung zu seiner Menge, sondern für jeden Elektrolyten existiert ein Grenzwert, unterhalb welchen er keinerlei klärende Wirkung ausübt, während jenseits der Grenze die Klärwirkung rasch mit der Menge des Zusatzes zunimmt. Die wirksamen Mengen der Elektrolyte sind zum Teil überaus klein; HCl übt in einer Verdünnung von 1 Teil in $1^1/_2$ Mill. Teilen eine sehr deutliche Wirkung auf Suspensionen von reinem Kaolin aus. Die Reihenfolge der nach ihrer Klärwirkung geordneten Stoffe ist in erster Annäherung dieselbe, die sie einnehmen, wenn man sie nach der Leitfähigkeit ordnet, und es geht hieraus ein naher Zusammenhang zwischen Klär- und Leitfähigkeit hervor.

Im einzelnen treten hierbei allerdings manche Widersprüche auf, von denen einige dadurch erklärt werden können, daſs gewisse Salze, in den starken Verdünnungen, in denen sie noch wirksam sind, fast vollständig hydrolytisch in Säure und Base dissociiert sind. Dies gilt namentlich für die Salze der Schwermetalle, die nahezu ebenso stark klären wie die starken Säuren.

Die *Ursache der Klärwirkung* minimaler Mengen chemisch so verschiedener Stoffe kann weder eine chemische Veränderung des Kaolins, noch eine mechanische Beschwerung desselben infolge von Adhäsion sein. Wahrscheinlich ist ein kausaler Zus. der Klärfähigkeit mit der Leitfähigkeit, welcher vielleicht auf Stöſse der Ionen gegen die Kaolinteilchen zurückzuführen ist, oder auf das Auftreten und Verschwinden elektrischer Ladungen bei der elektrolytischen Dissociation und Wiedervereinigung der Ionen, wie es in der Lsg. eines Elektrolyten beständig stattfindet. Eine *geologische Bedeutung* der mitgeteilten Beobachtungen ist darin zu suchen, daſs die Salze des Meerwassers an den Flusmündungen klärend auf den von den Flüssen mitgeführten Schlamm wirken und hierdurch zur Bildung von Deltas, Barren und Nehrungen beitragen. Auch die Festigkeit der Sedimentärgesteine ist unter sonst gleichen Bedingungen abhängig von der chemischen Zus. des W., aus dem sie sich absetzen, in dem, wie aus besonderen Verss. hervorgeht, die aus salzhaltigem W. schnell gebildeten Absätze gröſsere Festigkeit besitzen, wie diejenigen, welche sich im süſsen W. bilden. Diejenigen Stoffe, die klärend auf trübes W. wirken, erschweren es andererseits, daſs klares W., in dem sie gelöst sind, Suspensionen bildet, und dieser Umstand trägt zur Erklärung des schützenden Einflusses der Vegetation auf die Erhaltung der Ackerkrume bei, da die CO_2 als freie Säure und, indem sie Carbonate l., die Fähigkeit des flieſsenden W., die Ackerkrume in Suspension zu bringen und somit fortzuführen, verringert. (Jahrb. f. Mineral. 1893. II. 147—68.; Gött. gel. Anz. 1893. 267—76.) BODLÄNDER.

D. Konowalow, *Wärmeerscheinungen beim Mischen von Aminen mit Säuren. Anilin*, resp. *Dimethylanilin* einerseits werden mit *Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure* andererseits bei Zimmertemperatur gemischt und die dabei auftretende Wärmetönung beobachtet. Dann wird die Wärmekapazität solcher Lsgg. zwischen 0—20° und 20—40° bestimmt und die Vermischungswärme für 0°, 20° und 40° berechnet. Die Resultate werden tabellarisch und graphisch veranschaulicht, indem auf der Abszisse der Prozentgehalt an Amin, auf der Ordinate der kalor. Effekt der Bildung von 1 g Lsg. abgetragen ist. Das Maximum entspricht nicht dem einfachen Verhältnis 1 : 1, sondern entfällt immer auf die Seite mit überwiegendem Gehalt an S. Für *Anilin* und *Essigsäure* (20°) liegt dasselbe bei 34% Anilin, für *Anilin* und *Buttersäure* bei 34,5% Anilin, entspr. den Verhältnissen A + 3S und A + 2S. Für *Anilin-* u. *Propionsäure* zeigt die Kurve 2 Max., bei 29% u. 39% Anilin, = A + 3S und A + 2S, ebenso die Kurve für *Dimethylanilin* und *Essigsäure* bei 25% u. 40% Amin, = A + 6S u. A + 3S. Bei höherer Temperatur nimmt die Vermischungswärme ab. Die Kurven ziehen sich flacher und ohne scharf charakt. Maxima; anstatt dessen erscheint ein neues Knie; so für Anilin und Propionsäure bei 29% S, entsprechend A + 3S, für Anilin u. Essigsäure bei 20% Anilin. Für Dimethylanilin und Essigsäure erscheint bei 20° ein neues Maximum entspr. 25% Amin, = 6S + A. Allgemein: Die Symmetrie der Kurven ist am gröſsten für Flüssigkeitspaare, deren Molekulargewicht und -volum einander am nächsten liegen, und umgekehrt. Das Maximum des thermischen Effekts nähert sich der Fl. mit geringerem Molekulargewicht und -volum und wächst mit der Differenz derselben. Erhöhte Temperatur verschiebt die Maxima der Kurven noch weiter nach der Seite der Fl. mit geringerem Molekulargewicht und -volum. — Die Maxima der Kurven für die Wärmekapazität fallen ihrer Lage nach mit den obigen zusammen. Auch hier verschwinden bei erhöhter

Temperatur die Kniee des Maximums für geringeren Gehalt an S., um solchen für gröfseren S.-Gehalt Platz zu machen. Der Einfluſs der Masse je beider Teile auf den Wärmeeffekt tritt deutlicher hervor, wenn eine bestimmte Menge an Amin oder S. mit fortlaufend wachsender Menge an S. oder Amin gemischt wird. Auch hier sind die Daten tabellarisch und für Anilin + Buttersäure und Dimethylanilin + Essigsäure graphisch veranschaulicht. Bei fortgesetzter Verd. durch S. wächst die Vermischungswärme fortlaufend, bei Verdünnung mit Amin nur bis zur gewöhnlichen Grenze, um dann wieder abzunehmen. Für Anilin + Essigsäure, A. + Propionsäure, A. + Buttersäure tritt diese Abnahme ein mit dem Molekularverhältnis von A. : S > 1 : 1; für Dimethylanilin + Essigsäure, wenn A. : S > $^1/_2$: 1, und von dem Verhalten 1 : 1 an verläuft die Kurve der Abszisse parallel, spielt also das Amin die Rolle eines indifferenten Lösungsmittels. Alle Beobachtungen deuten auf die Bildung saurer Salze bei Überschuſs an S., Zerlegungen dieser durch überschüssiges Amin bedingt die oben beobachtete Wärmeabsorption. Schliefslich weist Vf. hin auf Analogie und Zusammenhang der oben erörterten Erscheinungen mit denen der elektrischen Leitfähigkeit unter Hinblick auf chemische und mechanische Ursachen. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 212—22. 23/4. [13/5.*] Chem. Lab. der St. Petersb. Univ.) WIHTOL.

Anorganische Chemie.

H. Mac Leod, W. A. Shenstone, W. Ramsay und **J. Tudor Cundall**, *Der Einfluſs der stillen Entladung auf Sauerstoff und andere Gase.* Die Vff. geben über die Arbeiten einer 1885 von der British Association eingesetzten Kommission Bericht. Die Darst. des Sauerstoffes erfolgt am besten durch Erhitzung eines Gemisches von Kalium- und Natriumchlorat. Über die Unterss. von SHENSTONE und CUNDALL betreffs der Bildung von Ozon aus reinem Sauerstoff und dessen Einw. auf Quecksilber ist schon (**87**. 774) berichtet worden. Nachzutragen ist, daſs eine Ausbeute von 7,5% Ozon bei Anwendung gut getrockneten Sauerstoffes leicht zu erreichen ist. Daſs W. absolut ausgeschlossen war, geht daraus hervor, daſs das Ozon sich über Quecksilber zersetzte, ohne das Metall chemisch anzugreifen. Über die Unterss. von SHENSTONE u. PRIEST ist (S. 252) berichtet worden. (British Association Section B. Nottingham Meeting 1893; Chem. News **68**. 151—52. 29/9.) BODL.

Liveing und **Dewar**, *Über die Brechungsindices von flüssigem Stickstoff und flüssiger Luft.* Technische Schwierigkeiten verhinderten die Vff., die Bestimmung der Brechungsindices in Hohlprismen vorzunehmen; vielmehr erfolgte die Bestimmung dadurch, daſs ein paar Glasplatten, zwischen denen sich eine dünne Luftschicht befand, in den Fll. nach zwei entgegengesetzten Richtungen gedreht wurden, bis Auslöschung erfolgte. Der Winkel, den die beiden Grenzstellungen mit einander bilden, ist der doppelte Winkel der totalen Reflexion. Die Fll. befanden sich in dem Inneren von zwei Cylindern, zwischen denen sich ein leerer Raum befand. Hierdurch wird die Wärmestrahlung verringert, und die durch Leitung zugeführte Wärme wird dadurch gebunden, daſs die Fll. an der Oberfläche verdunsten. Die Bildung von Blasen wird bei dieser Anordnung vermieden. Flüssiger Sauerstoff zeigte nach dieser Methode μ_D 1,226, während die Prismenmethode μ_D 1,2236 ergeben hatte. Flüssiger Stickstoff, der etwa 5% flüssigen Sauerstoff enthielt, ergab bei —190° und atmosphärischem Druck μ_D 1,2053, flüssige Luft 1,2062. Aus flüssiger Luft verdunstet der Stickstoff schneller, als der Sauerstoff, und zuletzt bleibt fast reiner, flüssiger Sauerstoff zurück. Die Farbe des letzteren ist hellblau, der flüssige Stickstoff ist farblos, die Farbe der flüssigen Luft rührt nur vom Sauerstoff her. Da

D^{-190}. des flüssigen Stickstoffes 0,89 ist, ist seine Brechungskonstante $\frac{\mu-1}{d} = 0{,}225$ und sein Brechungsäquivalent 3,153; die Brechungskonstante des gasförmigen Stickstoffes ergiebt sich aus $\mu_D = 1{,}000\,298$ und D. 0,001 256 zu 0,237. Nach der Formel von LORENZ $\left(\frac{\mu^2-1}{\mu^2+2}\right)\frac{P}{d}$ ist die Brechungskonstante des flüssigen Stickstoffes 0,1474 und das Brechungsäquivalent 2,063. BRÜHL's aus Beobachtungen an den Verbb. abgeleitete Werte der Brechungsäquivalente nach LORENZ' Formel sind für freien Stickstoff 2,21, für den Stickstoff im Stickoxydul 2,27 u. im NH_3 2,50. GLADSTONE findet nach der $\frac{\mu-1}{d}$-Formel für den Stickstoff in Nitrilen 4,1 u. im NH_3 5,1. (Philos. Mag. [5.] **36**. 328—31. Oktober.) BODLÄNDER.

G. Bredig, *Über das Molekulargewicht der Schwefelsäure.* Die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit des überschwefelsauren Kaliums mit der Verdünnung weist mit Sicherheit darauf hin, daſs die Überschwefelsäure zweiwertig, die Formel des Kaliumpersulfats also $K_2S_2O_8$ ist. (Z. physik. Chem. **12**. 230—33. Physik.-Chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

S. Tanatar, *Reaktion zur Bildung der untersalpetrigen Säure.* (Vorläufige Mitteilung.) Die bisherigen Methoden zur Bildung der untersalpetrigen Säure sind unzulänglich. Da diese Säure ihrer Oxydationsstufe nach zwischen dem Hydroxylamin und der salpetrigen Säure steht, läſst Vf. diese beiden bei Ggw. einer Base auf einander wirken. Er fügt zu einem Äq. KNO_2 in Lsg. von mittlerer Konz. 1 Äq. gelöschten Kalk, erwärmt mit salzsaurem Hydroxylamin auf 50° und läſst 1—2 Tage stehen. Die abfiltrierte untersalpetrige Säure wird mit Essigs. versetzt u. die Salzsäure als Silbersalz abgeschieden. Anstatt CaO ist auch direkt das Acetat oder das Carbonat, auch vom Strontian, anwendbar. — Beim Erwärmen von trockenem KNO_2 mit KCN bei Ggw. von $BaCO_3$ erhält Vf. CN_2Ag_2, das sich vom AgNO durch seine höher gelbe Farbe und seine Unlöslichkeit im NH_3 unterscheidet. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 342—45. 13/5. Odessa. Chem. Univ.-Lab.) WIEDOL.

D. M. Kooij, *Über die Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs.* Von VAN'T HOFF wurde bereits 1884 (Études de olynamique chimique) gezeigt, daſs die Zersetzung des Phosphorwasserstoffs in normaler Weise, d. h. entsprechend der Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

vor sich geht; Vf. bestätigt das in weiterem Umfange und bestimmte den Wert des Reaktionskoeffizienten k bei einer Anzahl Temperaturen. Der Fortschritt der Rk. wurde durch Messung des Druckes bestimmt, welch letzterer nach vollständiger Zers. im Verhältnis 2 : 3 zunimmt. Mehrfach benutztes Glas wirkt katalytisch beschleunigend auf die Geschwindigkeit der Umsetzung ein. Die Werte von k betrugen bei den Temperaturen 310° (siedendes Diphenylamin), 367° (siedendes Anthrachinon), 446° (siedender Schwefel), 512° (siedender Schwefelphosphor), bez. 0,000 21, 0,000 67, 0,0025, 0,0081; ihr starkes Anwachsen lieſs sich ziemlich gut durch die dreikonstantige Interpolationsformel:

$$\log k = \frac{A}{T} + B \log T + C$$

wiedergeben. (Die Werte von A, B, C sind in der Abhandlung nicht angegeben. D. Ref.) (Z. physik. Chem. **12**. 155—61. Amsterdam.) NERNST.

Henri Moissan, *Einwirkung des elektrischen Bogens auf Diamant, amorphes Bor und krystallisiertes Silicium.* Nach JACQUELIN verwandelt sich der im elek-

trischen Bogen erhitzte *Diamant* in Graphit. Dieser Vers. läfst sich leicht zu einem Vorlesungsversuch gestalten, wenn man mittels der elektrischen Lampe das Bild zweier Kohlencylinder auf einen Schirm wirft, zwischen denen man einen Bogen geringerer Intensität übergehen läfst. Die eine der Kohlen ist sehr schwach ausgehöhlt und trägt einen Diamanten von 100—200 mg, dessen Bild unter diesen Umständen sehr scharf projiziert wird. Man nähert alsdann die Kohlen langsam einander, um den Diamanten allmählich zu erhitzen, so dafs er nicht gleich springt. Sobald die Temperatur hoch genug ist, sieht man, wie der Diamant, ohne zu schmelzen, aufquillt u. sich mit schwarzen, aus Graphit gebildeten Massen bedeckt. Nach dem Vers. zeigt sich dieser Graphit aus hexagonalen Blättchen bestehend, die sich leicht von einander trennen und in gewöhnlicher Weise in Graphitsäure verwandeln lassen. Man kann zu dem Vers. auch den vom Vf. beschriebenen elektrischen Ofen verwenden. Vf. hat auch öfters Diamanten mit Kohlenstaub umgeben im Knallgasbläse auf 2000° erhitzt. Unter diesen Umständen bedeckt sich der Diamant manchmal mit einer adhärierenden schwarzen Schicht, die nicht aus Graphit besteht.

Bringt man *Bor* in den elektrischen Bogen, so wird dasselbe rot, umgiebt sich mit einer grünen Aureole und verschwindet dann, ohne zu schm. Nach dem Vers. sieht man die Spitze der Elektrode bedeckt mit schwarzen Massen, die aus einem einfach zusammengesetzten Kohlenstoffborür bestehen. — Krystallisiertes *Silicium* schm. im Bogen und fängt dann an zu sieden. Nach dem Erkalten findet man blafsgrüne Krystalle von Kohlenstoffsiliciür. Bei dieser hohen Temperatur können sich also Bor u. Silicium leicht mit Kohlenstoff verbinden. (C. r. **117**. 423—25. [25/9.*].)

Sachsse.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des krystallisierten Siliciumcarbids.* Man kann diese Verb. auf vier verschiedenen Wegen darstellen: 1. Durch direkte Verb. des Siliciums mit Kohlenstoff, indem man Kohlenstoff in geschmolzenem Silicium auflöst. Man erhält schöne Krystalle von mehreren Millimetern Länge, die sich durch Behandlung der Schmelze mit einem sd. Gemisch von konz. Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure isolieren lassen. Einfacher erhält man dieselbe Verb., wenn man in dem vom Vf. angegebenen elektrischen Ofen C und Si in dem Verhältnis 12 : 28 mit einander erhitzt. 2. Krystallisation in geschmolzenem Eisen. Man erhitzt im elektrischen Ofen Eisensiliciür mit überschüssigem Silicium. Die Schmelze wird nach dem Erkalten zur Entfernung des Eisens mit Königswasser, der bleibende Rückstand mit konz. Salpetersäure und Flufssäure und endlich mit K-Chlorat und Salpetersäure behandelt. Ebenso erhält man eine Schmelze, die Krystalle von Kohlenstoffsiliciür enthält, wenn man im elektrischen Ofen Eisen, Silicium und Kohlenstoff oder einfacher Eisen, Kieselsäure und Kohlenstoff schmilzt. 3. Reduktion von Kieselsäure durch Kohlenstoff. Man erhitzt SiO_2 mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen. Die so erhaltenen Krystalle sind weniger gefärbt, als die aus geschmolzenem Eisen. 4. Einw. von Kohlenstoffdämpfen auf Siliciumdämpfe. Man bringt in einen länglichen, kleinen Kohlentiegel geschmolzenes Silicium und erhitzt den unteren Teil des Tiegels auf die höchste Temperatur des elektrischen Ofens. Nach dem Erkalten findet man in dem Apparat prismatische, wenig gefärbte Nadeln, die sehr hart und zerbrechlich sind.

Das Siliciumcarbid oder Kohlenstoffsiliciür, ist, eisenfrei, farblos u. bildet häufig regelmäfsige, sechseckige Formen. Manche Krystalle zeigen dreieckige Eindrücke und parallele Streifung. Sie wirken lebhaft auf polarisiertes Licht, sind sehr hart und ritzen leicht Chromstahl und Rubin. Bei 1000° bleiben die Krystalle im O-Strome noch unverändert, auch Schwefel greift bei 1000° nicht an. Chlor wirkt bei 600° nur oberflächlich, bei 1200° vollständig. Schmelzendes K-Nitrat und Chlorat sind ohne Einw., ebenso alle Säuren. Bleichromat greift die Verb. an. Um den Kohlenstoff aber vollständig in einer Glasröhre zu verbrennen, mufs man die Operation mit

derselben Probe mehrfach wiederholen. Schmelzendes Kali giebt endlich K-Carbonat u. Silikat. Die Zus. der Verb. ist einfach SiC. (C. r. **117**. 425—28. [25/8.*].) SACHSSE.

J. Panfiloff, *Untersuchung der Pentahydrate des Jod- und Bromnatriums.* Die Theorie der chemischen Formen von FLAVITZKY unterscheidet gewöhnliche Hydrate, bei denen der O nur 2 Val., und Hydrate höherer Ordnung, bei denen der O 6 Val. äufsert. Letztere sind bei den Halogensalzen, und zwar nur bei den Oxyhalogensalzen, selten. Vf. untersucht noch einmal das schon von DE COPPET im Jahre 1883 beschriebene $NaJ.5H_2O$, sowie $NaBr.5H_2O$. Beim starken Abkühlen einer gesättigten Lsg. von NaJ im Exsikkator werden lange, seidenglänzende, farblose und durchsichtige, vierkantige Krystalle erhalten, deren F. und E. zwischen —13° und —14° liegen. Zus. $NaJ.5H_2O$. Beim Schm. giebt das Salz bei etwa —10° $3H_2O$ ab und geht in $NaJ.2H_2O$ über, dessen F. +47,5°. Das $NaBr.5H_2O$ krystallisiert aus der Mutterlauge von der Krystallisation des $NaBr.2H_2O$ in den obigen ähnlichen und isomorphen Nadeln, deren F. —23,5°. Geht beim Schm. gleichfalls in das Dihydrat über, dessen F. +64,3°. Aus letzterem Verhalten zu schliefsen, sind vorliegende Salze *Ditrihydrate* der höheren Ordnung, ihre Formel also $NaR^{VII}.2H_2O + 3H_2O$. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 262—75. 12/4. [13/5.*] Kasan. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

A. J. Bogorodski, *Untersuchung der Hydratformen des Chlor- u. Bromnatriums.* Die Lsg. von $LiCO_3$ in HCl wird auf dem Wasserbade, mit einem abgesprengten Kolben bedeckt, abgedampft, bis kein W. mehr entweicht; die Zus. der Lsg. ist annähernd $LiCl + 3H_2O$. Beim Abdampfen in offener Schale kryst. $LiCl + H_2O$. Vf. bereitet eine Lsg. im Verhältnis $LiCl + 3aq.$; beim Abkühlen auf —17 bis —18° krystallisiert das Salz $LiCl + 2H_2O$. Bei 21,5° zersetzt sich dieses unter Bildung von $LiCl + H_2O$, welches sich im entweichenden W. löst. Analog dem vorigen erhält Vf. $LiBr + 2H_2O$, welches leichter krystallisiert und sein W. fester bindet, sonst sich wie oben verhält. Durch Krystallisation einer übersättigten Lsg. von $LiCl + 2H_2O$ in 93%ig. A. wird ein Salz von der Zus. $2LiCl + 3H_2O$ erhalten. Das Monohydrat, erhalten durch Krystallisation der wss. Lsg., ist sehr zerfliefslich und zersetzt sich bei 98°. Ebenso wird das entsprechende Bromsalz erhalten, dessen Zersetzungstemperatur bei 116—117° liegt. Wasserfreie Haloidsalze wurden bei gewöhnlicher Temperatur nicht erhalten. Die Verss., Trihydrate von LiCl und LiBr zu erhalten, mifslangen, gaben die gewünschten Salze jedenfalls nicht in für die Analyse zugänglicher Form. Beim Durchleiten von trockenem Halogenwasserstoff durch die Lsg. der entsprechenden Dihydrate fällt $LiCl + H_2O$, jedoch $LiBr + 2H_2O$. Im allgemeinen ist die Fähigkeit, Hydrate zu bilden, abhängig von dem Atomgewicht des Metalles, und um so gröfser, je geringer das Atomgewicht und die Affinität zum Halogen. Andererseits ist ein weniger energisches Halogen zur Bildung von Hydrat mehr geeignet. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 316—41. Kasan. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

A. Smits, *Über Stickstoffmagnesium.* FR. BRIEGLEB und A. GEUTHER zeigten zuerst, dafs in einem trockenen Ammoniakstrom erhitztes Magnesiumpulver zu Stickstoffmagnesium ($Mg = 72,7$ bis $74,3\%$; $N = 27,3$ bis $25,7\%$) verbrennt. Auf gleiche Weise von S. PASCHKOWEZKY erhaltenes Stickstoffmagnesium enthielt 70,63 und 70,93% Mg, 27,82 und 27,86% N.

Zur Darst. des Stickstoffmagnesiums wurde eine schwer schmelzbare Glasröhre zu $^2/_3$ mit einer Lage (6 mm dick) von trockenem Magnesiumpulver angefüllt, in einen Verbrennungsofen gebracht, durch kaustische Soda und gebrannten Kalk getrocknetes Ammoniakgas darübergeleitet und letzteres in W. aufgefangen. Nachdem alle Luft aus dem Apparate entfernt war, wurde die Röhre vom hinteren Ende an erhitzt (letzteres auf Rotglut), wobei sich plötzlich das Magnesium entzündete u. nun

die Rk. in kurzer Zeit in der ganzen Röhre vorwärts schritt. Nach vollendeter Rk. wurde $^1/_4$ Stunde weiter erhitzt, dann im NH_3-Strom erkalten gelassen, die Röhre noch warm zerschlagen und der Inhalt rasch in trockene Röhren eingeschmolzen, da sonst durch die Feuchtigkeit der Luft Zersetzung eintritt. Bei Anwendung von Stickstoff statt Ammoniakgas entsteht derselbe Körper (gelb, leicht pulverisierbar), die Rk. ist aber nicht so vollständig.

Mit Magnesiumoxyd vermischt, erhält man denselben beim Verbrennen von Mg in einem Tiegel unter Umrühren mit einem Eisendraht.

Bei Durchführung der Rk. in einem Verbrennungsschiffchen (Röhre) unter Anwendung von NH_3 wurde ein Stickstoffmagnesium von 71,55% Mg erhalten, was beinahe der Formel Mg_3N_2 entspricht. In demselben waren minimale Mengen von MgO, aber kein Wasserstoff vorhanden.

Zur Analyse wurde das Stickstoffmagnesium unter einer hermetisch verschlossenen Glasglocke neben ein Gefäfs mit einer bekannten Menge Normalschwefelsäure gebracht und durch das aus letzterer verdunstende Wasser zersetzt (Dauer 15 Tage). Das Magnesium wurde als MgO gewogen u. das von der Schwefelsäure aufgenommene Ammoniak titrimetrisch bestimmt. In einem zweiten Falle wurde Stickstoff als Gas gemessen. Die gefundenen Zahlen: für Mg 71,98 und 71,38%, für N 27,88, 27,61, 27,6% führen zur Formel Mg_3N_2.

Obgleich Stickstoffmagnesium mit W. unter heftiger Wärmeentwicklung reagiert, so reagiert es nicht mit absol. A. (selbst bei 140—160°), nicht oder wenig mit konz. Schwefelsäure (erst in der Wärme Rk.), nicht mit Glycerin und Oxalsäure bei Ggw. von absol. A., wohl aber mit Harnstoff. Nach Briegleb u. Geuther reagiert Stickstoffmagnesium beim Erhitzen mit trockenem HCl-Gas, mit H_2S, mit Chlor, ferner bei sehr hoher Temperatur mit Kohlenoxyd u. Kohlendioxyd nach den Gleichungen:

$$6CO + 2Mg_3N_2 = 6MgO + 2C + 4CN.$$
$$6CO_2 + 4Mg_3N_2 = 12MgO + 2C + 6CN + N_2.$$

Aus einer alkoh. Lsg. von Silbernitrat scheidet Mg_3N_2 sofort metall. Silber aus. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**. 198—202. 27/9. [Juli.] Utrecht. Chem. anorgan. Lab.) Wachter.

A. Ditte, *Zersetzung der alkalischen Aluminate durch Thonerde und CO_2. — Industrielle Darstellung des Al.* (Ann. Chim. Phys. **30**. 265—82. — C. **93**. I. 558. 598. 753.) Arendt.

M. Tichwinski, *Zur Elektrolyse des Eisenvitriols.* Vf. leitet einen schwachen Strom zwischen Eisenelektroden längere Zeit durch eine 30%ige Lsg. von $FeSO_4$ u. erhält dabei einen grünlichen Nd., der wahrscheinlich aus $Fe(OH)_2$ u. mitgerissenem $FeSO_4$ besteht. Das Eisenbad besteht dann aus der Lsg. des Salzes $FeSO_4.FeO$. Die Bildung des letzteren erklärt Vf. aus der Oxydation des Eisens der Anode auf Kosten des freiwerdenden O in statu nascendi, so dafs der chemische Vorgang in folgender Gleichung Ausdruck findet:

$$FeSO_4 + H_2O = SO_3 + O + O + Fe + 2H \text{ und}$$
$$2Fe + O + O + SO_3 = FeSO_4.FeO.$$

Es mufs dementsprechend die Gewichtszunahme der Kathode gröfser sein als die Abnahme der Anode, was sich bestätigt findet. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 311—15. 8/4. Lab. der Exped. zur Anfertigung von Staatspapieren.) Wihtol.

G. J. Fowler, *Über Eisennitrid.* Eisen wird aus dem Hydrat durch Reduktion im Wasserstoffstrome reduziert u. bei Luftabschlufs gewogen, sodann wird ein Strom von NH_3-Gas darüber geleitet, während das Metall etwas über den F. von Blei

erwärmt wird, bis keine Gewichtszunahme mehr eintritt. Das Prod. hat die [illegible] Fe_3N und zersetzt sich mit HCl nach der Gleichung:

$$Fe_3N + 5HCl = 2FeCl_2 + NH_4Cl + H.$$

NH_3, Fe und H der Reaktionsprodukte wurden übereinstimmend mit [illegible] Gleichung bei der quantitativen Analyse aufgefunden. Ein höherer Stickstoff[illegible] konnte bei noch so langem Überleiten von NH_3 nicht gefunden werden. Diese [illegible] gebnisse stimmen mit den von STAHLSCHMIDT 1865 gefundenen überein. Eisen[illegible] wird auch gebildet beim Erhitzen von Eisenamalgam oder von Eisenchlorür [illegible] -bromür in NH_3. Es ist ein graues Pulver und schwach magnetisch; es bildet [illegible] Erhitzung in Wasserstoff NH_3, brennt in Chlor unter Bildung von Eisenchlorid [illegible] Stickstoff, giebt, in CO erhitzt, keine Cyanverbb. und wird durch Wasserdampf [illegible] 100° unter Entwicklung von NH_3 langsam oxydiert. Mit H_2S reagiert es bei [illegible] unter Bildung von Schwefelammonium und Eisensulfid. Im Stickstoffstrom bis [illegible] K. des Schwefels erhitzt, zersetzt es sich nicht. Eine äth. Lsg. von Jod greift [illegible] nicht an. Aus einer schwach angesäuerten Kupfersulfatlsg. wird durch Eisen[illegible] Kupfer niedergeschlagen. Bei 200° reagiert das Nitrid mit Phenol nicht, mit Äth[illegible] jodid nach der Gleichung:

$$5C_2H_5J + Fe_3N = 2FeJ_2 + NH_4J + 5C_2H_4 + H.$$

Bei Behandlung mit einer Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd und H_2SO_4 wird [illegible] Ammoniumsulfat und Ferrosulfat gebildet, ohne daſs eine Oxydation des Stick[illegible] erkennbar wäre. Die Bildungswärme des Nitrids wurde durch Auflösung [illegible] in H_2SO_4 festgestellt. Sie beträgt etwa 3 Cal. Das Nitrid verhält sich wie [illegible] Derivat des NH_3 und hat vermutlich die Konstitution: $\begin{matrix}Fe\\|\\Fe\end{matrix}\!>\!N\!-\!N\!<\!\begin{matrix}Fe\\|\\Fe\end{matrix}$. [illegible]

Association. Section B. Nottingham Meeting 1893; Chem. News **68**. 152—53. [illegible]
BODLÄNDER

A. Werner und **A. Miolati**, *Beiträge zur Konstitution anorganischer [illegible] bindungen. 1. Abhandlung.* Die von WERNER kürzlich (S. 20) entwickelten [illegible] schauungen über die Konstitution wasser- oder ammoniakhaltiger Salze wurden [illegible] einer Anzahl Fälle durch Unters. des elektrischen Leitungsvermögens geprüft. [illegible] wurde immer das Leitungsvermögen pro Molekül berechnet, so daſs aus seiner [illegible] direkt ein Schluſs auf die Zahl der Ionen gezogen werden konnte, in die das [illegible] in wss. Lsg. zerfällt. *Luteokobaltbromid*, $[Co(NH_3)_6]Br_3$, zerfällt bei gröſseren [illegible] dünnungen ziemlich vollständig in vier Ionen; werden ein oder zwei NH_3-Gr[illegible] durch H_2O ersetzt, so sinkt die Leitfähigkeit ein wenig, was nach Vff. in der [illegible] bedingten Schwächung des positiven Radikals seine Erklärung finden soll (die [illegible] lichkeit, daſs sich die beobachtete Abnahme aus einer vermehrten Ionenzahl [illegible] erklärt, diskutieren Vff. nicht. Der Ref.).

Durch den Austritt von NH_3-, bezw. H_2O-Gruppen aus obigen Salzen [illegible] sich das molekulare Leitungsvermögen in ausgesprochener Weise, wie [illegible] Tabelle zeigt:

Verdünnung	Luteosalz $[Co(NH_3)_6]Br_3$	Roseosalz $\left(Co<^{(NH_3)_5}_{H_2O}\right)Br_2$	Br. Purpureosalz $\left[Co<^{(NH_3)_5}_{Br}\right]Br_2$	Xanthe[illegible] $\left[Co<^{(NH_3)_4}_{NO_2}\right.$ [illegible]
250	378,0	365,4	230,5	205,3
500	401,6	390,3	244,7	224,6
1000	426,9	412,9	257,6	236,8
2000	442,2	436,4	268,7	247,1

mähernd sinkt die molekulare Leitfähigkeit um $^1/_3$, wenn eines der negativen NH_3 substituiert; die aus chemischen Thatsachen abgeleitete Folgerung, daſs mit dem Metall verbundene negative Radikale keine Ionen sind, findet sich llig bestätigt. *Bromtetraminpurpureobromid*, $[Co(NH_3)_4(H_2O)Br]Br_2$, liefert lbar nach der Auflösung Zahlen, die auf obige Formel stimmen, allein alsbald lie Leitfähigkeit, indem ein Übergang obigen Salzes in *Tetraminroseobromid* det, d. h. das Br des positiven Radikals durch H_2O substituiert und selber t wird. Diese Beobachtung stimmt mit den Anschauungen der Vff., wonach nendissociation auf einer vorhergehenden Hydratbildung beruht; im Übergang von Purpureosalz in Roseosalz sich abspielende Prozeſs ist eine ation (Vff. scheinen anzunehmen, daſs allgemein bei Auflösung von wasser-Salzen eine Hydratation stattfindet). Ähnlich wurde *Brompraseokobaltbromid* lich hydratisiert im Sinne der Gleichung:

$$[Co(NH_3)_4Br_2]Br + 2H_2O = [Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$$

tsprechend eine starke Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet.
ann sämtliche drei negative Radikale an das Metallatom antreten, so hört ler Theorie die Ionenbildung ganz auf; thatsächlich leitete Hexamin-tnitrit, $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, gar nicht; aus dem gleichen Grunde erwiesen latosemidiamminchlorid, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, und das wahrscheinlich geometrisch Platosamminchlorid so gut wie nichtleitend, u. dasselbe gilt von den isomeren Platinammin- und Platinsemidiamminchlorid, $Pt(NH_3)_2Cl_4$.
hliefslich haben Vff. noch einige komplexe, NH_3 enthaltende Doppelsalze cht; $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$ u. $[Pt(NH_3)Cl_3]K$ leiteten entsprechend diesen Formeln äre Elektrolyte einwertiger Ionen; dasselbe war bei $[Pt(NH_3)Cl_5]K$ der Fall, hier auch bald nach der Auflösung eine auf Zersetzung deutende Zunahme itfähigkeit stattfand. (Z. physik. Chem. **12**. 35—55. Zürich. Lab. d. Polytechn.)
NERNST.

mry Louis, *Versuche über das spezifische Gewicht von Gold in Goldsilber-gen.* Legierungen, die 2,62—4,11 Teile Silber auf 1 Teil Gold enthielten, mit HNO_3 behandelt, mit h. W. gewaschen und unter W. im Vakuum nden aufbewahrt. D^{15}. der Proben variierte von 20,20—20,36 und betrug im 20,3. Eine Legierung mit 5,17 Silber auf 1 Teil Gold hinterlieſs Gold vom ; indessen ist dieses Resultat zweifelhaft. Es geht hieraus hervor, daſs das in der Legierung in einer dichteren Modifikation enthalten ist und beim Aus- des Silbers zurückbleibt als das ausgehämmerte reine Gold. Beim Aus-rn verringert sich allerdings das Volum des Rückstandes, aber nur deshalb, e mechanischen Zwischenräume verkleinert werden. Die Räume zwischen den n werden vergröſsert. (International Engineering Congreſs. Aug.; Chem. News 7—68. South Kensington. Science Schools.) BODLÄNDER.

. **Friedrich**, *Über Bleitetrachlorid.* 1 Tl. reines Bleidichlorid wird in 20 Tln. HCl bei 10—15° mit Cl gesättigt. Nach erfolgter Lsg. wird die für 2 Mol. nete Menge Chlorammonium, gelöst in der zehnfachen Menge W., hinzugefügt. einiger Zeit scheidet sich *Bleitetrachloridchlorammonium* in tesseralen Krystallen ieses Doppelsalz, $PbCl_4.2NH_4Cl$, zersetzt sich bei 120°, wobei Cl entweicht, ainmchlorid heraussublimiert und $PbCl_2$ zurückbleibt; CLASSEN u. ZAHORSKI 22), welche mit konzentrierter Lösung von Chlorammonium arbeiteten, kommen r anderen Formel für das Doppelsalz, wohl infolge von Verunreinigung des- mit Chlorammonium. In konz. HCl l. sich das Doppelsalz zu einer klaren us der sich in der Wärme Cl ausscheidet. Auch konz. HNO_3 l. das Doppel- n der Kälte ohne Zers. Beim Eintragen in konz. H_2SO_4 entsteht *Bleitetra-*

chlorid (vgl. S. 256), dasselbe zers. sich beim Erwärmen glatt in $PbCl_2$ u. Cl_2, durch Kältemischungen kann es zum Erstarren gebracht werden und schm. dann bei etwa —15°. Mit H_2SO_4 im Cl-Strome läfst sich das Bleitetrachlorid zum Teil destillieren, dabei tritt Explosion ein, sobald ungefähr 105° erreicht sind. Mit NaOH wird schon PbO_2 gebildet. Na und K schwimmen auf dem Tetrachlorid und bedecken sich mit einer braunen Substanz (PbO_2). Vf. macht auf die Analogien zwischen dem $PbCl_4$ und dem $SnCl_4$ aufmerksam; beide sind indifferent gegen konz. H_2SO_4, beide lassen sich auf demselben Wege aus ihren Doppelsalzen gewinnen. Auch $GeCl_4$ scheint sich gegen H_2SO_4 ähnlich zu verhalten. (Monatshefte f. Chemie **14**. 505—20. 30[illegible] [13/7.*] Graz. Chem. Univ.-Institut.) Franz.

Gustavus Hinrichs, *Bestimmung des wahren Atomgewichts von Kupfer*. [illegible] Vf. unterwirft die Bestimmungen von Richards (**92**. I. 663. 881) einer Kritik und tadelt an denselben namentlich das willkürliche Weglassen gewisser Werte bei der Berechnung des Endresultates. Am meisten Wert hätten die Bestimmungen des W bei 360°, u. diese führten zu dem genauen Wert 63,5, bezogen auf O = 16, welcher Wert sich auch aus den Bestimmungen des elektrolytischen Äquivalentes Cu : Ag (Ag = 108) nach Shaw, Rayleigh und Gray, sowie bei Anwendung von den W Berechnung nach der „Grenzmethode“ (**93**. I. 809. 920) ergebe. (Chem. News [illegible] 171—73. 6/10.) Bodländer.

T. W. Hogg, *Über das Vorkommen von Titancyanmitrid im Ferromangan*. Beim Auflösen von hochprozentigem Ferromangan in Salzsäure, Cuprichlorid enthaltender verd. HNO_3 in der Kälte und Ausschlämmen des Rückstandes lassen sich aus einem Kubikzoll etwa $^1/_2$ Millionen isolierter Kryställchen von *Titancyanmitrid* isolieren. Die Krystalle haben kupferrote Farbe, einen Durchmesser von $^1/_{10\,000}$—$^1/_{1000}$ Zoll, starken metallischen Glanz, gut spiegelnde Flächen und sind begrenzt von den Flächen des Würfels, des Oktaeders oder des Ikositetraeders. Die gröfste bisher isolierte Menge beträgt 0,032% des Ferromangans. D. variiert von 4,1—5,1, der Titangehalt von 60,5—79,8; die übrigen Bestandteile wurden nicht bestimmt. Der Vf. glaubt, daß über die Konstitution vieler Legierungen Aufschlufs erhalten werden kann, wenn man dieselben mit geeigneten Reagenzien vorsichtig aufschliefst und im Rückstand die Stoffe von verschiedenem D. sondert. (British Association. Section B. Nothingham Meeting 1893; Chem. News **68**. 163. 6/10.) Bodländer.

Organische Chemie.

M. Fileti und **G. Ponzio**, *Oxydation und Konstitution der Erukasäure*. Die bei der Oxydation der Erukasäure mit HNO_3 (D. 1,48) entstehenden Prodd. werden durch Dest. mit Wasserdampf getrennt. I. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil besteht aus a. *Nonylsäure* (Pelargonsäure), für welche K_{60}. 181°, K_{75}. 249—[illegible] F. 10° beobachtet wurden, ihr Calciumsalz krystallisiert mit H_2O (vergl. dagegen Zincke und Franchimont (Ann. **164**. 336) ihr Magnesiumsalz enthält $1^1/_2$ Mol. H_2O, die übrigen Salze entsprechen den Angaben früheren Autoren, nur das Kadmiumsalz schm. bei 91—92° (statt 96°), das Amid dieser Säure schm. bei 99°. b. *Dinitrononan* $H_2C.(CH_2)_7.CH(NO_2)_2$, einer gelben Fl., deren Kaliumsalz wl. in W., swl. in KOH, gelbe Blättchen oder Nadeln, F. 164°, bildet, das Ammoniumsalz schm. bei 129° unter Zers. II. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil besteht aus a. *Arachinsäure*, F. 75°, Blättchen aus A., deren Amid bei 108° schm. (vgl. dagegen Scheven und Gössmann (Ann. **97**. 262). Die Arachinsäure ist vielfach mit Behensäure verwechselt worden, die letztere schm. rein bei 84°, ihr Amid bei 111°. b. *Brassylsäure*, [illegible] Nadeln, F. 114°, schwer zu reinigen, ll. in A., Ä. und Chlf., fast unl. in Bzl., [illegible]

in PAe., 100 Teile W. lösen bei 24° 0,74 Teile Brassylsäure, ihr Dimethyläther, K. 326—328°, schm. bei 36°, ihr Amid schm. bei 177°. Da die Hauptprodukte der Oxydation Brassylsäure und Nonylsäure sind, so sind Vff. geneigt, die doppelte Bindung im Molekül der Erukasäure zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoffatome vom Carboxyl ausgehend anzunehmen. Demnach würde die Oxydation im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$H_3C.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_{11}.COOH + 2O_2 =$$
$$H_3C.(CH_2)_7.COOH + COOH.(CH_2)_{11}.COOH.$$

In Arachinsäure wurden nur 5% der Erukasäure umgewandelt, Oxalsäure wurde dabei nicht beobachtet, so daſs die alte Formel der Erukasäure (FITZ, Ber. **4**. 442) an Wahrscheinlichkeit verliert. (J. pr. Chem. **48**. 323—36. Juli. Turin. Univ.-Lab.)

FROMM.

M. Fileti, *Über Oxybehensäure.* Aus Monochlor- (auch Monobrom-) -brassidinsäure wird durch Einw. von konz. H_2SO_4 unter Abspaltung von HCl (HBr) eine neue Säure die *Oxybehensäure*, F. 83—84°, aus A., ll. in Chlf., zl. in Ä., unl. in PAe., wl. in A. und Bzl., gebildet. Die Säure addiert kein Br u. bildet mit Acetylchlorid, Essigsäure- u. Benzoësäureanhydrid keine Acylderivate. Die Säure entsteht aus der Monochlorbrassidinsäure:

$$H_3C.(CH_2)_7.CCl:CH.(CH_2)_{11}.COOH$$

durch Aufnahme von W. und Abspaltung von HCl:

$$H_3C.(CH_2)_7.CH:Cl.:CH.O:H:.(CH_2)_{11}.COOH,$$
$$H_3C.(CH_2)_7.\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH.CH}.(CH_2)_{11}.COOH$$

oder durch denselben Vorgang und darauffolgende Umlagerung:

$$H_3C.(CH_2)_7.CH.OH:CH.(CH_2)_{11}.COOH,$$
$$H_3C.(CH_2)_7.CO.CH_2(CH_2)_{11}.COOH.$$

Die Oxybehensäure ist identisch mit der von HOLT und BARUCH (**93**. I. 877) als Oxybrassidinsäure beschriebenen Substanz, welche durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Behenolsäure entsteht:

$$H_3C.(CH_2)_7.C\vdots C.(CH_2)_{11}.COOH,$$
$$H_3C.(CH_2)_7.COH:CH.(CH_2)_{11}.COOH,$$
$$H_3C.(CH_2)_7.CO.CH_2(CH_2)_{11}.COOH.$$

HOLT u. BARUCH schreiben ihrer Säure eine um H_2 ärmere Formel zu, welche vom Vf. widerlegt wird. Der Äthyläther der Oxybehensäure schm. bei 54° u. läſst sich nicht acetylieren. Das Oxim schm. nach Vf. bei 49—51° (HOLT und BARUCH geben 44—45° an). Das Natriumsalz der Säure bildet Nadeln u. Mk., der Methyläther schm. bei 57—58°. Ob der Oxybehensäure die Ketonformel oder die Anhydroformel mit der Gruppe $\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{-CH.CH-}$ zukommt, soll ebenso wie stereochemische Betrachtungen, welche sich an die Formel der Säure knüpfen, durch spätere Versuche entschieden werden. (J. pr. Chem. **48**. 336—44. Juli. Turin. Univ.-Lab.) FROMM.

E. Haworth und **W. H. Perkin jun.**, *Synthese der Pentamethylencarbonsäure, der Hexamethylencarbonsäure (Hexahydrobenzoësäure) und der Azelaïnsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Vom Methylpentamethylendibromid ausgehend, hatten PERKIN und FREER (**88**. 463. 464. 849) die Methylhexamethylencarbonsäure und die Methyl-

azelaïnsäure dargestellt. Um die Hexamethylencarbonsäure (Hexahydrobenzoësäure) und die Azelaïnsäure zu gewinnen, bereiteten die Vff. nach den Vorschriften von GUSTAVSON und DENYANOFF (**89**. II. 178) aus Pentamethylendiamin das *Pentamethylendibromid*. Das Studium der Einw. des Präparates auf Natriummalonsäureäther ergab aber, daſs wenigstens 60% desselben aus *Tetramethylendibromid* bestanden, dessen Entstehung bisher nicht erklärt werden kann. Es wurden zwei Reaktionsprodukte isoliert, eines vom K_{760}. 240—250° gab bei der Verseifung eine bei 185° schm. zweibasische Säure $C_7H_{10}O_4$, welche als *Pentamethylendicarbonsäure* aufzufassen ist und nur durch Einw. von 2 Mol. Natriummalonsäureäther auf Tetramethylendibromid entstanden sein kann. Aus der Säure entsteht bei der Dest. unter CO_2-Abspaltung ein bei 214—215° sd. Öl der Zus. $C_6H_{10}O_2$, welches aus *Pentamethylenmonocarbonsäure*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.\dot{C}H.CO_2H\end{matrix}$, besteht. Aus den Mutterlaugen der Pentamethylendicarbonsäure wurde ein bei 231—233° sd. Öl der Zus. $C_7H_{12}O_2$ isoliert, welches höchstwahrscheinlich *Hexahydrobenzoësäure* ist.

Das zweite Produkt der Einw. des rohen Pentamethylendibromids auf Natriummalonsäureäther hat K_{50}. 270—275° und besteht aus *Heptantetracarbonsaureäther*. Durch Erhitzung der freien Säure desselben auf 220° entsteht eine bei 107° schm., in farblosen Blättchen krystallisierende Säure, welche mit der *Azelaïnsäure* identisch ist, die durch Oxydation von chinesischem Wachs mit HNO_3 erhalten wird, u. deren Synthese hier das erste Mal gelungen ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2246—50. 25/9. [9/8.] Manchester. Owens College.) BODLÄNDER.

W. H. Perkin jun., *Über Tetramethylenderivate*. (Vorläufige Mitteilung.) Zur Prüfung der Ansicht, daſs Camphersäure als Isopropylmethyltetramethylendicarbonsäure aufzufassen ist, nahm der Vf. das Studium der Tetramethylendicarbonsäure wieder auf. Das Ausgangsprodukt für dieselbe, der Butantetracarbonsäureäther, wurde durch Einw. von Äthylenchlorid auf Natriummalonsäureäther in ziemlich guter Ausbeute dargestellt. Die Natriumverb. des Ä. reagiert mit Brom nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2\\\dot{C}H_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}CH_2C(CO_2C_2H_5)_2\\\dot{C}H_2\dot{C}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + 2NaBr.$$

Die *Tetramethylentetracarbonsäure* hat F. 198—203° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter Bildung von *Tetramethylendicarbonsäure*, die bei 137—138° schm., einem bei 222—223° sd. Dimethyläther und ein bei 75° schm., bei 270—273° unzersetzt destillierendes Anhydrid bildet; letzteres geht beim Kochen mit Anilin in das bei 127° schm. Tetramethylendicarbonsäureanil, $C_4H_8<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NC_6H_5$, über. Die Dicarbonsäure verhält sich wie eine gesättigte Säure; es konnten von ihr zwei raumisomere Cis- und Transmodifikationen nicht erhalten werden.

Bei der Einw. von Brom auf ein Gemisch des Dicarbonsäureanhydrids mit Phosphor entsteht *Dibromtetramethylendicarbonsäure*, $\begin{matrix}CH_2.CBr.CO_2H\\\dot{C}H_2.\dot{C}Br.CO_2H\end{matrix}$, F. 198—203°, welche beim Kochen mit Alkalien ein Molekül CO_2 und HBr abspaltet, und die bei 122° schm. Säure $\begin{matrix}CH:CH\\\dot{C}H_2.\dot{C}Br.CO_2H\end{matrix}$ bildet. Letztere nimmt zwei Atome Brom auf und bildet die *Tribromtetramethylencarbonsäure*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2343—46. 25/9. [9/8.] Manchester. Owens College.) BODLÄNDER.

D. J. Stern und **J. Fränkel**, *Über die Löslichkeit von Schwermetallsalzen in Zuckerlösungen*. Fügt man zu einer Invertzuckerlsg. Bleiacetat und darauf Sodalsg., so l. sich der zuerst entstehende Nd. auf und fällt auch beim Erhitzen der Lsg. nicht wieder aus. Rohrzucker und Traubenzucker lösen Bleicarbonat nicht. Kupfer-, Eisen-,

Nickel-, Kobalt-, Chrom- und Mangansalze l. sich klar in alkal. Invertzuckerlagg., ebenso die Salze von Silber, Quecksilber und Platin; aus letzteren werden aber beim Erhitzen die Metalle ausgeschieden. Goldsalze werden schon in der Kälte bei Zusatz von Invertzucker reduziert. (Z. angew. Ch. 1893. 579. 1/10. Berlin. Lab. von Bein.)
Bodländer.

W. Vaubel, *Über das Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascierendes Brom.* II. (vgl. S. 430) Monomethyl- und Monoäthylanilin nehmen drei Atome Br in o- und p-Stellung auf. Diphenylamin nimmt langsam 4 Atome Br auf. Dimethyl- u. Diäthylanilin nehmen je 2 Atome Br auf (vgl. dagegen Weinberg, **92**. I. 985, und Rosenstiehl, **92**. II. 408) Das Acetanilid nimmt ein Atom Br in p-Stellung auf. Acet-o- u. -p-toluid nehmen je ein Atom Br auf. Diese Erscheinungen entsprechen dem Benzolformelschema des Vfs. (vgl. **91**. II. 423). (J. pr. Chem. **48**. 315—22. 16/9.)
Fromm.

Charles A. Kohn, *Die Ursache der Rotfärbung des Phenols.* Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchung sind schon (**93**. I. 695) mitgeteilt worden. Da durch Wasserstoffsuperoxyd Phenol in gleicher Weise gefärbt wird, wie durch die kombinierte Einw. von Licht, Luft und W., so lag die Annahme nahe, daſs sich unter dieser Einw. *im Phenol Wasserstoffsuperoxyd* bildet. Daſs dies der Fall ist, wurde durch Richardson mittels der Chromsäure- und der Titansäureprobe nachgewiesen. (British Association. Section B. Nottingham. Meeting 1893; Chem. News **68**. 163—64. 6/10.)
Bodländer.

Hugo Schiff, *Über Derivate der Triacetylgallussäure.* Die Erscheinung, daſs *Triacetylgallanilid* (F. 161—162° statt wie in **93**. I. 26 angegeben 101—102°) in weniger reinem Zustande noch unterhalb 100° längere Zeit flüssig erhalten und, wenn erstarrt, wieder bei niedriger Temperatur verflüssigt werden kann, wird durch etwas harzige Substanz und einen Gehalt an Essigsäure (wahrscheinlich Krystallessigsäure) bewirkt. Von diesem Krystallessigsäure enthaltenden Triacetylgallanilid bilden sich bei der Einw. von Acetanhydrid auf entwässertes Gallanilid gröſsere, dagegen auf Krystallwasser enthaltendes nur geringe Mengen.

Analoge Erscheinungen zeigen der Triacetylgallussäureäthyläther (Schiff, 1872) u. die Tetracetylgallussäure (Nachbaur, 1857), welch letztere beim Umkrystallisieren unter Abscheidung von 1 Mol. Essigsäure (wohl Krystallessigsäure) in die normale Triacetylgallussäure (Schiff, 1872) übergeht.

Reines Triacetylgallamid schm. nach M. Marx (**91**. II. 469) bei 163°, so daſs das früher vom Vf. und Pons mit dem F. 150° beschriebene scheinbar noch Essigsäure enthielt.

Das von Marx erhaltene *Tetracetylgallamid* (F. 210°) ist wahrscheinlich das *Triacetylgallacetamid*, $C_6H_2(OC_2H_3O)_3(CO.NH.C_2H_3O)$, so daſs hier das vierte Acetyl substituierend eingetreten ist. Die in heiſser Essigsäure gelöste entwässerte Gallussäure krystallisiert frei von Essigsäure aus.

Hinsichtlich der Acetylierung organischer, Krystallwasser enthaltender Verbb. durch Acetanhydrid scheint es im allgemeinen rationeller, dieselben vorher zu entwässern. Enthalten die Verbb. nur wenig Krystallwasser, so ist es zur leichteren Gewinnung eines reinen Acetylderivates oft besser, nicht zu entwässern, sondern das Acetanhydrid auf das Krystallindividuum einwirken zu lassen. Bei der Entwässerung können nämlich Kondensationen statthaben, indem Moleküle der Verb. selbst an die Stelle des Krystallwassers treten, welche Molekülgruppen dann bei der Einw. des Acetanhydrids erst wieder zerlegt werden müssen, und wobei die Rk. weniger glatt verläuft. (Liebig's Ann. **277**. 206—8. 23/9. [15/9.].)
Wachter.

A. Michaelis und **K. Luxembourg**, *Über einige Derivate des unsymmetrischen*

Allylphenyl- und Allyltolylhydrazins. Das durch Einw. von Allylbromid auf Phenylhydrazin von MICHAELIS und CLAESSEN (**89**. II. 757) dargestellte *Allylphenylhydrazin* ist eine unsymmetrische Base. Dasselbe giebt bei Behandlung mit Thionylanilin *Thionylallylphenylhydrazon*, $C_6H_5N.C_3H_5N:SO$, ein hellgelbes, aromatisch riechendes, nur mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl. Seiner Natur als unsymmetrisches Hydrazin entsprechend läßt sich Allylphenylhydrazin leicht in ein Indolderivat überführen; bei Behandlung mit Brenztraubensäure in verd. Essigsäure entsteht zunächst das Hydrazon $C_6H_5N.C_3H_5N:C<^{COOH}_{CH_3}$, welches beim Erwärmen mit 20%iger HCl *Pr-1ⁿ-2-Allylindolcarbonsäure* (I) giebt. Die Säure hat F. 182°, bildet ein mit 2 Mol. Wasser krystallisierendes Bariumsalz und geht beim Erhitzen auf 190—200° im geschlossenen Rohr in *Pr-1ⁿ-Allylindol* (II) über; letzteres ist eine farblose, fast geruchlose, bei 252° sd. und in einer Kältemischung nicht erstarrende Fl. und färbt einen mit alkoh. HCl getränkten Fichtenspan dunkelrot.

I $C_6H_4<^{N.C_3H_5}_{CH}>C.COOH$ II $C_6H_4<^{N.C_3H_5}_{CH}>CH$ III $C_6H_4<^{N.C_3H_5}_{CH}>C.CH_3$

Auf analoge Weise giebt Allylphenylhydrazin mit Acetessigester *Pr-1ⁿ-2-3-Allylmethylindolcarbonsäureäthylester;* aus diesem entsteht durch Verseifung die bei 167—168° schm. freie Säure und hieraus das *Pr-1ⁿ-2-Allylmethylindol* (III), ein hellgelbes, hochsiedendes Öl. Das aus p-Tolylhydrazin und Allylbromid in äth. Lsg. dargestellte *Allyl-p-tolylhydrazin* bildet ein hellgelbes Öl, vom K_{90}. 160—170°; es giebt mit Benzaldehyd das bei 61° schm. *Benzylidenallyl-p-tolylhydrazon*, mit Zimmtaldehyd das entsprechende bei 118° schm. Derivat und wird durch Schütteln mit Eisenchloridlösung in *Diallyldi-p-tolyltetrazon*, $^{CH_3.C_6H_4}_{C_3H_5}>N.N:N.N<^{C_6H_4.CH_3}_{C_3H_5}$, verwandelt, welches bei 104° schm. und bei höherer Erwärmung verpufft. Bei der Oxydation der äther. Lsg. des Allyltolylhydrazins durch Quecksilberoxyd entsteht *Azoallyltolyl*, $C_3H_5N:NC_6H_4.CH_3$, ein fester, rotbrauner Körper, der bei 96—97° schm. u. unter 20—30 mm Druck bei 110° sd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2174—81. 25/9. [12/8.] Rostock.) BODLÄNDER.

A. Michaelis, *Über die Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf salzsaures Phenyl- und Tolylhydrazin.* Wie Vf. und HERMENS (**93**. I. 830) gezeigt haben, giebt Succinylchlorid mit salzsaurem Phenylhydrazin β-Succinylphenylhydrazin oder Phenyl-o-piperazon. In ähnlicher Weise reagieren die Chloride anderer zweibasischer Säuren, u. es giebt Brenzweinsäurechlorid das bei 204° schm. *Phenylmethyl-o-piperazon* (I), Dibromsuccinylbromid mit salzsaurem p-Tolylhydrazin ein analoges Produkt, Phtalylchlorid mit salzsaurem Phenylhydrazin *β-Phtalylphenylhydrazin*,

I $CH_3.CH.CO.N.C_6H_5$ / $\dot{C}H_2.CO.\dot{N}H$

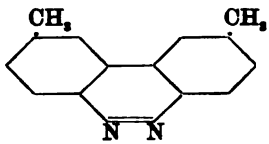
II $C_6H_5.N.NHCOCH_2$ / $C_2H_4(CO)_2$ / $C_6H_5.N.NHCOCH_3$

Succinylchlorid mit salzsaurem p-Tolylhydrazin *Tolyl-o-piperazon*. Dagegen reagiert Acetylphenylhydrazin mit Succinylchlorid unter Bildung von *Acetyl-α-succinylphenylhydrazin* (II) und ebenso Acetyltolylhydrazin und ähnliche Verbb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2181—82. 25/9. [12/8.] Rostock.) BODLÄNDER.

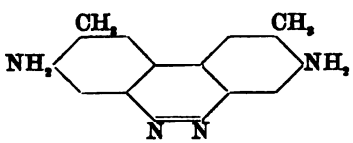
Loth. Meyer jr., *Zur Kenntnis des Phenazons.* Zur Darst. des dem Phenazon von TAUBER (**92**. I. 81. 197) homologen *Ditolylenazons* oder *Tolazons* wurde o-Dinitroditolyl in methylalkoh. Lsg. mit Natriumamalgam behandelt. Das Tolazon von

der Konstitution I hat F. 187°, krystallisiert in gelben Prismen, destilliert fast unzersetzt bei 360°, ist in W. unl., in Ä. wl., in A. und Eg. ll., in Bzl., Toluol und Chlf. sll. Reduziert man das Dinitroditolyl mit Zinkstaub u. Kalilauge, so entsteht als Zwischenprodukt Tolazonmonoxyd und *Tolazondioxyd*; letzteres von der Zus. $C_{14}H_{12}N_2O_2$, hat F. 128°. Reduziert man m-Dinitro-o-tolidin mit Natriumamalgam, so entsteht *Diamidotolazon*, F. 276°, welches dunkelrote, spießförmige Krystalle bildet u. die Konstitution II besitzt; mit Benzaldehyd giebt es eine bei 239° schm.

I



II



Benzylidenverb. Bei der Oxydation von Tolazon mit Chromsäure wird nur eine Methylgruppe angegriffen, und es entsteht die bei 290° noch nicht schm. *Methylphenazoncarbonsäure*, welche hellgelbe Nädelchen bildet. Eine Dicarbonsäure konnte nicht erhalten werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2238—42. 25/9. [4/8.] Berlin. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

W. H. Perkin jun. und **G. Révay**, *Synthese des Indens und des Hydrindens. Vorläufige Mitteilung.* Über die hier mitgeteilten Ergebnisse wurde nach der Monographie von RÉVAY bereits S. 326 berichtet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2251—54. 25/9. [9/8.] Manchester. Owens College.) BODLÄNDER.

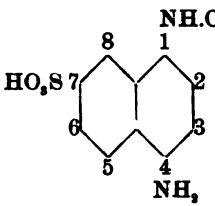
P. T. Cleve, *Über isomere Nitrochlorsulfosäuren des Naphtalins III.* Vf. faßt am Ende dieser Abhandlung die Resultate seiner Unterss. über die genannten Säuren zusammen. Er hat 14 Isomere der folgenden Konstitution u. Eigenschaften erhalten:

	Chlorid F.	Amid F.	Äthyläther F.		Chlorid F.	Amid F.	Äthyläther F.
1 : 2 : 5	112°	214°	110°	1 : 5 : 8	150°	233°	—
1 : 2 : 6	161°	203°	139°	1 : 8 : 4	134°	—	—
1 : 2 : 7	219°	247°	184°	1 : 4 : 8			
1 : 2 : 8	190°	226°	181°	1 : 8 : 2	129°	245°	124°
1 : 4 : 6	116° (108°)	208°	89°	1 : 8 : 5	127°	181°	—
1 : 4 : 7	161°	188°	123°	2 : 1 : 5	118°	220°	—
1 : 5 : 6	151°	220°	116°	2 : 8 : 7	182°	231°	—
1 : 5 : 7	130°	188°	—				

Vf. giebt eine ähnliche Zusammenstellung der von ihm u. anderen dargestellten Dichlorsulfosäuren, von denen 16 bekannt sind (die theoretische Zahl ist 33), und desgleichen eine Zusammenstellung der Mono-, Di- und Trichlornaphtaline, welche alle der Konstitution u. den wichtigeren Eigenschaften nach bekannt sind. Die Trichlornaphtaline sind: 1 : 2 : 3, F. 81°, 1 : 2 : 4, F. 92°, 1 : 2 : 5, F. etwa 76°, 1 . 2 : 6, F. etwa 91°, 1 : 2 : 7, F. etwa 80°, 1 : 2 : 8, F. 83°, 1 : 3 : 5, F. 103°, 1 : 3 : 6, F. 80°, 1 : 3 : 7, F. 113°, 1 : 3 : 8, F. etwa 88°, 1 : 4 : 7, F. etwa 60°, 1 : 4 : 8, F. 131°, 1 : 6 : 7, F. 109,5°, 2 : 6 : 7, F. 91°. Vf. stellt endlich die folgenden Regeln für die Substitution in der Naphtalinreihe auf, welche geltend sind, sofern man die Fälle ausnimmt, die offenbar auf eine sekundäre Verschiebung der sehr leicht beweglichen Gruppe SO_3H beruhen. 1. Wird eine α-Stellung (1) von $OH.NH.COCH_3.NH_2.Cl.Br$ eingenommen, so tritt das neue Radikal in die Stellung 4 oder 2 (selten 5) ein. 2. Wird eine α-Stellung (1) von $CN.NO_2.SO_3H.CO_2H$ eingenommen, so tritt das neue Radikal

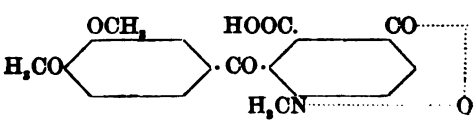
in die Stellung 5 oder 8 (selten 4) ein. 3. Wird eine β-Stellung (2) von $OH.NH.COCH_3$ eingenommen, so tritt das neue Radikal in die Stellung 1 ein. 4. Wird eine β-Stellung (2) von $NH_2.Cl.Br.J.NH_2.SO_3H$ eingenommen, so tritt das neue Radikal in die Stellung 5 oder 8 ein. 5. Die Gruppe SO_2Cl in α- oder β-Stellung in dem einen Ring prädisponiert eine NO_2-Gruppe, in eine α-Stellung des anderen Ringes einzutreten. (Öfvers. af K. Svenska Vet. Ak. Förh. 1893. 329. [10/5.*] 15/10.) PALMAER.

A. Ammelburg, *Über die $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure des Patents Nr. 66 354.* Durch Reduktion des $\alpha_1\alpha_2$-Nitroacetnaphtalids und Sulfonieren des so entstandenen Amidoderivates entsteht die *$\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalidmonosulfonsäure*, farblose Nadeln aus W., ihr Bariumsalz ist sll. in W. und krystallisiert mit $7H_2O$, das Kalisalz ist sll. in W. und krystallisiert ohne W., das Zinksalz, ll. in W., krystallisiert mit $3^1/_2H_2O$, das Bleisalz krystallisiert mit $1^1/_2H_2O$. Bei der Oxydation der Sulfosäure u. nachträglichem Schmelzen des Oxydationsprod. mit KOH entsteht β-Oxyphtalsäure, F. 185°. Durch Eliminierung der Amidgruppe u. des Acetylrestes entsteht die 1 : 7-Naphtylaminsulfosäure; demnach dürfte der Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure die obige Konstitution zukommen. (J. pr. Chem. **48**. 286—92. Juli. Freiburg i. Br.) FROMM.

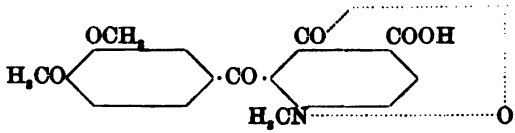


Ad. Claus und **Rud. Kayser** (134), *m-Chlorchinolin.* Das ganz reine m-Chlorchinolin ist fest, es schm. bei 45° und siedet bei 256°, sein Oxalat, F. 145°, ist in A. swl., sein Dichromat schm. rein bei 121°, sein Chloroplatinat schm. bei 255°, seine Silbernitratverb. bei 120°, sein Jodmethylat bei 172°, sein Chlormethylat bei 122° und das Platindoppelsalz des letzteren bei 246°. Beim Nitrieren entsteht aus dem m-Chlorchinolin das *o-Nitro-m-chlorchinolin*, F. 138°, welches in zwei verschiedenen Krystallformen erhalten wurde, sein Platindoppelsalz beginnt erst bei 290° sich zu zers. Bei der Reduktion des Nitrokörpers mit Zinnchlorür und HCl entsteht ein Zinndoppelsalz, F. 173°, aus welchem *o-Amido-m-chlorchinolin*, Nadeln aus A., F. 114°, swl. in W., ll. in A., Ä. und Chlf., gewonnen wird; sein HCl-Salz schm. bei 221°, sein Platindoppelsalz bei 246°. Mit Hilfe der SANDMEYER'schen Umlagerung entsteht aus dem Amidoderivat ein Dichlorprod., welches als *o-m-Dichlorchinolin*, F. 85,5°, angesprochen wird, sein Platindoppelsalz zers. sich gegen 250°. Beim Sulfonieren des m-Chlorchinolins entsteht *m-Chlorchinolin-o-sulfonsäure*, welche sich gegen 350° zers.; ihre Ammonium-, Kalium- u. Silbersalze krystallisieren wasserfrei; ihr Chlorid schm. bei 137°, ihr Amid bei 122°. Durch Reduktion entsteht eine Tetrahydroverb., F. 243—244°, welche sich als o-Sulfonsäure erweist. (J. pr. Chem. **48**. 270—85. 16/9. Freiburg i. Br. Univ.-Lab.) FROMM.

Franz Schranzhofer, *Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure.* 2 g Papaverinsäure, 5 g Jodmethyl und 30 g Methylalkohol werden 18—19 Stunden lang im Rohre auf 100° erhitzt. Hierbei entstehen drei Körper. — I. Das *Methylbetaïn der Papaverinsäure (α-Veratroylapophillensäure)*, gelbe Tafeln, F. 192—194°, aus W., wl. in Aceton:



oder



Diese Säure krystallisiert mit 1 Mol. W., sie zers. Carbonate, ihr Silbersalz zers. sich bei 137°, ihr Barytsalz bildet grünlichgelbe Prismen, ihr Chlorhydrat citronengelbe Säulchen, F. 182—184°, verliert bei 100° im Wasserstoffstrome 1 Mol. W., ein aus dieser Säure dargestelltes Platindoppelsalz zeigt nicht die normale Zus. Beim Kochen mit Barytwasser erleidet das Methylbetaïn eine Spaltung. Von den verschiedenen Prodd. derselben wurde nur ein Bariumsalz analysiert, das mit Reserve als das neutrale Bariumsalz eines Methylammoniumhydroxyds der Papaverinsäure angesprochen wird. — II. Der *Methylester des Papaverinsäuremethylbetaïns*, F. 122 bis 124°, weifse Tafeln, sll. in Aceton, unl. in Soda, beim Kochen mit W. verseifbar, entsteht nur bei Anwendung oben angegebener Menge von Methylalkohol. In verd. KOH gelöst und mit HCl versetzt, verwandelt sich dieser Methylester in gelbliche Krystalle, F. 221—222°. — III. Ein *Isomeres des gelben Methylbetaïns* in weifsen Nadeln, l. in Aceton, Essigäther und A., unl. in Ä., wl. in W., F. 195—197°, welches der Zus. seines Bariumsalzes zufolge eine zweibasische Säure ist, über deren Konstitution noch nichts feststeht. Durch Zerlegung ihres Bariumsalzes oder Kaliumsalzes mit Säuren entsteht eine Substanz, F. 222—225°, welche mit der aus dem Methylester entstehenden identisch ist. (Monatshefte f. Chemie **14**. 521—35. 30/9. [13/7.*] Prag. Univ.-Lab.) FROMM.

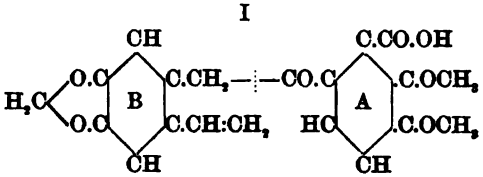
Ed. Lippmann und **F. Fleifsner**, *Über Isochinin und Nichin.* Vff. entgegnen auf die Behauptung SKRAUP's (**92**. II. 916): „dafs das *Isochinin* keine einheitliche Substanz sei". Bei erneuten Umkrystallisierungen erhielten sie dieselbe Base, F. 185°, deren Chlorhydrat wl. in wenig W., deren Dichlorhydrat leichter l. in W. ist. Für das *Nichin*, F. 130—132°, ist nach Vff. die Bildung eines Hydrates, welches gegen 70° schm., sehr charakteristisch. Im Gegensatz zu SKRAUP haben Vff. weder Formaldehyd, noch Ameisensäure bei der Darst. des Nichins auffinden können. (Monatshefte f. Chemie **14**. 553—58. 30/9. [13/7.*] Wien. Univ.-Lab. Prof. FLEISSNER.) FROMM.

Carl A. Schuster, *Über die Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen des Cinchonidins und seiner Salze, sowie den Einfluſs von Lösungsmitteln auf die Rotation.* Durch sehr genaue Bestimmungen mit sorgfältig gereinigtem Material kommt Vf. zu folgenden Schlüssen. 1. Das Cinchonidin, sowie seine Salze drehen das zirkularpolarisierte Licht nach links. 2. Mit zunehmender Verd. steigt das spezifische Drehungsvermögen in W., A. von 99,75 Vol.-Proz. u. A. von 49,55 Vol.-Proz. Ausnahmen bilden das Sulfat in 50% A. und Acetat in absol. A. 3. Beim Sulfat ist die Drehung in 50% A. die stärkste, in W. die geringste. Bei den anderen Salzen ist die Drehung in 50% A. die stärkste, in absol. A. die geringste, in W. eine mittlere. 4. In wss. Lsg. ist der Unterschied im Drehungsvermögen verschiedener Cinchonidinsalze ein aufserordentlich geringer. (Monatshefte f. Chemie **14**. 573—95. 30/9. [13/7.*] Graz. Chem. Univ.-Institut.) FROMM.

Ernst Schmidt, *Über das Hydrastin. IV.* Vf. stellt die Resultate seiner Versuche zusammen, ähnlich wie FREUND (**92**. II. 787), gegen den er polemisiert. Durch erschöpfende Methylierung des Hydrastins und durch Spaltung des methylierten Produkts ist F. SCHMIDT zur *Hydrastonsäure*, $C_{20}H_{18}O_7$, F. 169°, gekommen, welcher auf Grund vorliegender Arbeit die Formel I gegeben wird. Von den 7 O-Atomen, welche die Hydrastonsäure enthält, waren zwei als einer Carboxylgruppe zugehörig erkannt, zwei gehören je einer Methoxylgruppe an.

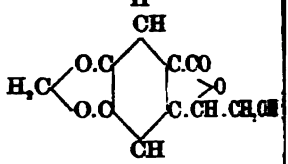
Ein fünftes O-Atom ließ sich als Carbonylsauerstoff kennzeichnen, dadurch, daß es des Austausches gegen einen Hydroxylaminrest fähig war. Über die noch übrigen zwei O-Atome giebt das Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat Aufschluß. Außer Oxalsäure entstehen hierbei Hemipinsäure, Hydrastlakton und Hydrastonsäure. Das *Hydrastlakton*, II, lange Nadeln, F. 154°, wl. in kaltem W., l. in k. A., enthält eine Hydroxylgruppe, denn es bildet ein Acetylderivat, F. 155°, u. ein Benzoylderivat.

I



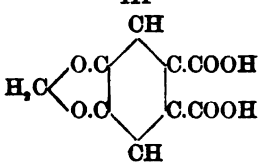
Hydrastonsäure

II



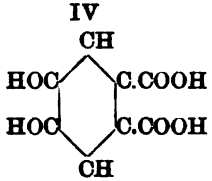
Hydrastlakton

III



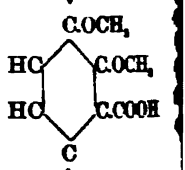
Hydrastsäure

IV



Dioxyphtalsäure oder Normetahemipinsäure

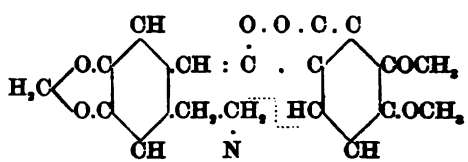
V



Hemipinsäure

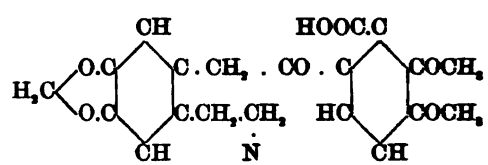
Bei weiterer Oxydation mit Permanganat bildet sich aus dem Lakton die *Hydrastsäure*, III, F. 174—175°, und somit ist festgestellt, daß die letzten zwei O-Atome der Hydrastonsäure als Dioxymethylengruppe $H_2C<\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}$ gebunden sein müssen, da die Hydrastsäure diesen Komplex ebenso wie die Cotarnsäure enthält. Da die Hydrastsäure bei der Behandlung mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure in die *Dioxyphtalsäure* (*Normetahemipinsäure*), IV, welche Rossin beschrieben hat, übergeht, so ist damit auch die Stellung der Oxymethylengruppe im Molekül gegeben.

VI



Methylhydrastin

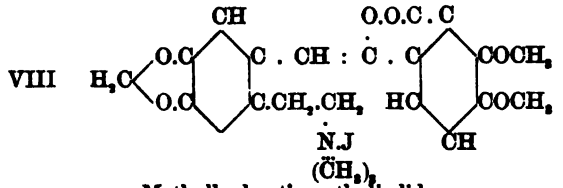
VII



Methylhydrastinhydrat

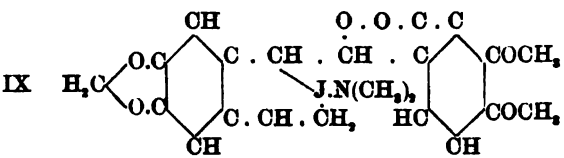
Da sich in den Oxydationsprodukten der Hydrastonsäure noch *Hemipinsäure*, V, als Hauptprodukt neben Hydrastlakton findet, so giebt Verfasser der Hydrastonsäure die Formel I, bei welcher unter anderem die Fähigkeit derselben, Br zu

addieren, berücksichtigt ist. Bei der Oxydation würde das Molekül der Hydrastonsäure an der punktierten Stelle gespalten u. der Rest *A* in Hemipinsäure, der Rest *B* in Hydrastlakton verwandelt. — Hydroxylamin reagiert nicht mit Hydrastin, wohl aber mit Methylhydrastin und dessen Hydrat; aus beiden bildet es dieselbe Verb. $C_{22}H_{24}N_2O_6$, F. 158—159°, welche bei der Behandlung mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat, wohl aber ein Hydrat $C_{22}H_{26}N_2O_7$, F. 202—203°,

VIII 

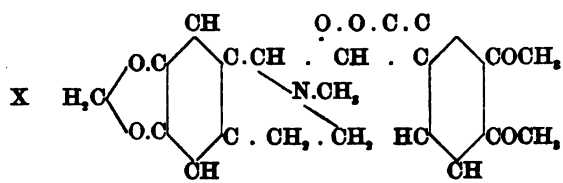
Methylhydrastinmethyljodid

giebt; das letztere ist eine schwache einbasische Säure, welche mit HCl behandelt wieder in das Chlorhydrat ihres Anhydrides übergeht. Mit Berücksichtigung dieses Verhaltens, sowie früherer Beobachtungen, stellt Vf. für das *Methylhydrastin* die Formel VI auf und beweist durch Bromaddition das Vorhandensein einer doppelten Bindung in der Seitenkette. Die Formeln VII und VIII für das *Methylhydrastinhydrat* und das *Methylhydrastinmethyljodid* ergeben sich aus Formel VI. Aus dem

IX 

Hydrastinmethyljodid

Verhalten des Hydrastins gegen Br schliefst Vf., dafs demselben eine doppelte Bindung in einer Seitenkette nicht zukomme, eine solche mufs demnach erst durch Abspaltung von HJ aus dem *Hydrastinmethyljodid* IX beim Übergang in Methylhydrastin entstehen. Vf. folgert aus diesen Erscheinungen, dafs dem *Hydrastin* die Formel X zukommt.

X 

Hydrastin.

Dem *Acetohydrastin*, F. 202° (vergl. W. Kerstein **89**. II. 91) und Deichmann Inaug. Dissert. Rostock 1892) schreibt Vf. eine dem Methylhydrastin analoge Formel zu, in welcher eine der an N gebundenen Methylgruppen durch Acetyl vertreten ist. Trockenes Hydrastinmethyljodid mit stärkstem Ammoniak giebt *Methylhydrastamid*, F. 178° (vgl. Freund und Heim **90**. II. 708), mit alkohol. Ammoniak unter Druck entsteht *Methylhydrastimidhydrojodid*, F. 233°. (Arch. der Pharm. **231**. 541—79. 15/4. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Instit.) Fromm.

Martin Freund und **Walter Josephi**, *Untersuchungen über die in der Wurzel von Corydalis cava (Schwgg.) enthaltenen Alkaloide.* Die Wurzeln der zu den Fumariaceen gehörenden Corydalis cava Schwgg. (s. Bulbocapnus cavus Bernh., s.

Corydalis bulbosa Pers., s. Corydalis tuberosa Dec.), sowie einiger anderer Corydalisarten fanden unter der fälschlichen Bezeichnung „Radix Aristolochiae cav. s. [illegible] früher therapeutische Verwendung. Untersucht wurde die Droge von Wackenroder, Peschier, Winkler, Döbereiner, Ruickholdt, Müller, Leube, Wicke, Brandenwald, Adermann, Birsmann, Dobbie und Lauder (92. II. 220. 451), [illegible] (Jahresbericht der Merck'schen Fabrik 1892).

Zur Aufklärung der in den früheren Angaben befindlichen Widersprüche [illegible] suchten Vff. Produkte, welche aus der Corydalis cava hergestellt wurden [illegible] (Trommsdorff) und konnten mit Sicherheit vier Basen feststellen.

Gefunden wurden: 1. *Corydalin*, $C_{22}H_{27}NO_4$ (F. 134—134,5°; erweicht bei 12[illegible] 133°; flache, sechsseitige Prismen aus A.; sll. in Chlf., unl. in W., Alkalien; [illegible] drehend, $[\alpha]_D = +300{,}1°$), übereinstimmend mit Dobbie und Lauder. — 2. *Bulbocapnin*, $C_{19}H_{19}NO_4$ (F. 199°, rhombisch-hemiëdrische Krystalle aus absol. h. A.; [illegible] in Chlf.; l. in Alkalien; unl. in W.; $[\alpha]_D = +237{,}1°$), Name von Bulbocapnos [illegible] syn. für Corydalis cava abgeleitet. — 3. *Corycavin*, $C_{22}H_{23}NO_5$ (F. 214—215°, [illegible] bische Tafeln und manchmal Säulen aus A.; wl. in k. absol. A.; unl. in Alkalien; Name von Vff. aus Corydalis cavis durch Zusammenziehung gebildet. — 4. Amorphes noch nicht analysiertes Alkaloid.

Aus einem von der Schuchardt'schen Fabrik in Görlitz bezogenen Corydalisknollen isolierten Vff. 5. *Corybulbin* (F. 206—208°; sintert über 200°; mikr., weiße Säulen aus sd. A.; l. in Chlf., Alkalien), Name von Corydalis bulbosa abgeleitet.

Weitere von Dobbie und Lander, bezw. E. Merck aufgefundene Alkaloide sind: 6. *Corydin*, amorph (F. 65—75°). — 7. *Corytuberin*, $C_{19}H_{25}NO_4$ (F. über 2[illegible]

Derivate des *Corydalins* (s. o.): 1. *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{27}NO_4.HCl + 2H_2O$ (F. [illegible] bis 207°, Säulen aus wenig W.). — 2. *Jodhydrat*, $C_{22}H_{27}NO_4.HJ$ (Z. 220°; Dunkelfärbung bei ca. 200°, gelbliche Tafeln aus h. W.). — 3. *Methylcorydalin*, $C_{23}H_{29}NO_4$ (F. 112°, farbl. Säulen in Rosetten aus A.), giebt als weitere Derivate: a. *Chlorhydrat* $C_{23}H_{29}NO_4.HCl + 6H_2O$, Nadeln aus verd. h. Salzsäure. — b. *Methyljodidhydrat* $C_{23}H_{29}NO_4.CH_3J$ (F. 195—196°, Krystalle aus h. A.), sehr beständig gegen [illegible] konz. Kalilauge.

Der Übergang des Corydalins in Methylcorydalin und die Beständigkeit [illegible] Halogenalkyladditionsprodd. der letzten Base gegen Alkali erinnert an das Verhalten von Hydrohydrastinin, so daſs das Corydalin wahrscheinlich auch einen reduzierten Isochinolinkern mit einer Methylgruppe am Stickstoff enthält. Derivate des Bulbocapnins (s. o.): 1. *Chlorhydrat*, $C_{19}H_{19}NO_4.HCl$ (Z. ca. 230—270°, Nadeln aus h. W.). — 2. *Bromhydrat*, $C_{19}H_{19}NO_4.HBr$ (Z. 250—270°, schwach gefärbte Nadeln aus W.). — 3. *Jodhydrat*, $C_{19}H_{19}NO_4.HJ$ (Z. 230—270°, Nädelchen, swl. in W.). — 4. *Saures Sulfat*, $C_{19}H_{19}NO_4.H_2SO_4 + 2H_2O$, körnige Krystalle. — 5. *Nitrat* $C_{19}H_{19}NO_4.HNO_3$ (Z. 230—250°, Nadeln aus h. W.). — 6. *Jodmethylat*, $C_{19}H_{19}NO_4.CH_3J$ (F. 257°, glzd. Nadeln aus h. W.).

Die Beziehungen zwischen Bulbocapnin (I) u. Corydalin (II) lassen sich [illegible] folgendermaſsen ausdrücken:

I $C_{18}H_{13}N<^{OCH_3}_{(OH)_3}$ II $C_{18}H_{13}(H_2)N<^{OCH_3}_{(OCH_3)_3}$.

Derivate des Corycavins (s. o.): 1. *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{23}NO_5.HCl + H_2O$ (F. [illegible] breite Nadeln aus h. verd. Salzsäure; wl. in k. W.; ll. in h. W.). — 2. *Platinsalz* $(C_{22}H_{23}NO_5.HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$ (Z. 214°, gelblichweiſse Krystalle; l. in h. W. [illegible] 3. *Jodhydrat*, $C_{22}H_{23}NO_5.HJ + H_2O$ (Z. 236°, weiſse Blättchen aus absol. A. [illegible] 4. *Jodmethylat*, $C_{22}H_{23}NO_5.CH_3J + 1{,}5H_2O$ (Z. 218°, mikr., rhombische Tafeln aus verd. A.). (Liebig's Ann. **277**. 1—19. 23/9. [16/6.] Berlin. Chem. Abteilung d. pharmakol. Inst.) Wachter.

Martin Freund, *Untersuchungen über das Narceïn.* (Erste Abhandlung, mitbearbeitet von **G. B. Frankforter.**) Das von PELLETIER (1832) im Opium aufgefundene Narceïn wurde u. a. von COUERBE, ANDERSON, HESSE, BECKET u. WRIGHT, CLAUS und MEIXNER, CLAUS und RITZEFELD untersucht u. demselben die ANDERSON'sche Formel $C_{23}H_{29}NO_9 + 2H_2O$ zuerkannt.

Durch Oxydation des Narceïns erhielten BECKET und WRIGHT Methylamin und etwa 10% Hemipinsäure. CLAUS und MEIXNER erhielten aus Narceïnsulfat mittels $KMnO_4$ die dreibasische *Narceïnsäure*, $C_{15}H_{15}NO_8$, die sich beim Erhitzen nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{15}NO_8 = CO_2 + NH(CH_3)_2 + C_{12}H_8O_6$$

zersetzt, und wurde das Produkt $C_{12}H_8O_6$ als Dioxynaphtalindicarbonsäure erkannt.

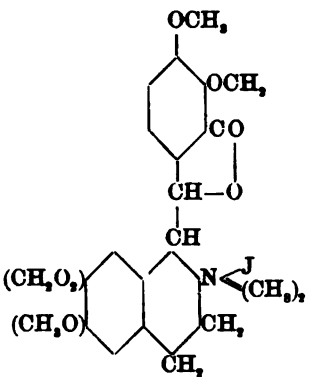
Mit starken Alkalien behandelt, liefert Narceïn nach Vff. wohlcharakterisierte Salze (s. u.), welche sich jedoch nicht von der ANDERSON'schen Formel $C_{23}H_{29}NO_9$, sondern von einer um ein Mol. H_2O ärmeren Verb. herleiten, so daſs dem Natriumsalz z. B. die Formel $C_{23}H_{26}NO_8Na$ zukommt. Die leichte Bildung dieser Alkaliderivate wird durch das Vorhandensein einer Carboxylgruppe in Narceïn bewirkt, indem diese Verbb., in einem A. suspendiert, mit HCl behandelt, unter Esterbildung die Chlorhydrate neuer Basen $C_{23}H_{26}(R)NO_8.HCl$, liefern. Letztere Körper entstehen auch bei der gleichen Behandlung des Narceïns selbst, und führten daher diese und zahlreiche weitere Analysen zu dem Ergebnis, daſs dem Narceïn die Zus. $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ zukommt.

Dieses Resultat führte zu einer vergleichenden Unters. des Narceïns und des von ROSER (**88.** 1272) aus dem Jodmethylat des Narcotins mittels Alkali nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J + KOH = KJ + C_{23}H_{27}NO_8$$

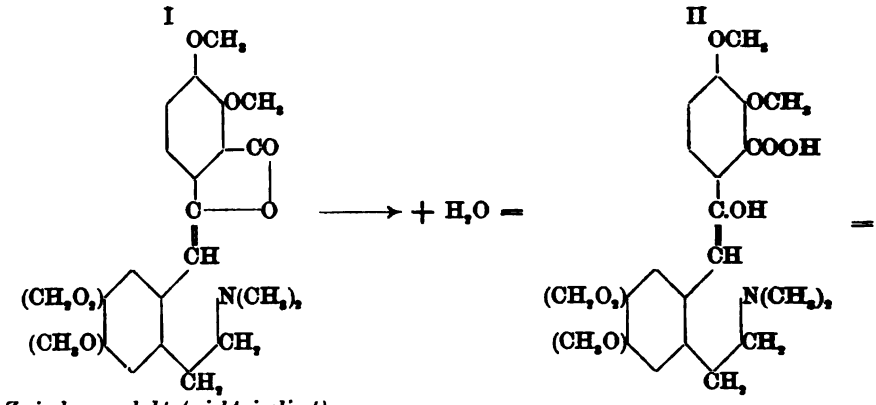
hergestellten *Pseudonarceïns*, $C_{23}H_{27}NO_8$, welche ROSER nur wegen der verschiedenen Zus. und des physiologisch unwirksamen Verhaltens des letzteren nicht für identisch hielt.

Nach neuen physiologischen Unterss. (v. SCHRÖDER, 1883) ist nun ganz reines Narceïn toxisch unwirksam, und ergab die von Vff. und von MERCK (**89.** I. 750) an einer groſsen Zahl von Derivaten durchgeführte Unters. unzweifelhaft die Identität beider Substanzen. Unter Zugrundelegung der von ROSER ermittelten Konstitution des Narkotins und Berücksichtigung der bei dem Methylhydrasteïn (FREUND, **92.** II. 787) gewonnenen Erfahrungen kann sich die Umwandlung des Narkotinmethyljodids mittels Alkali nur in folgender Weise vollziehen:



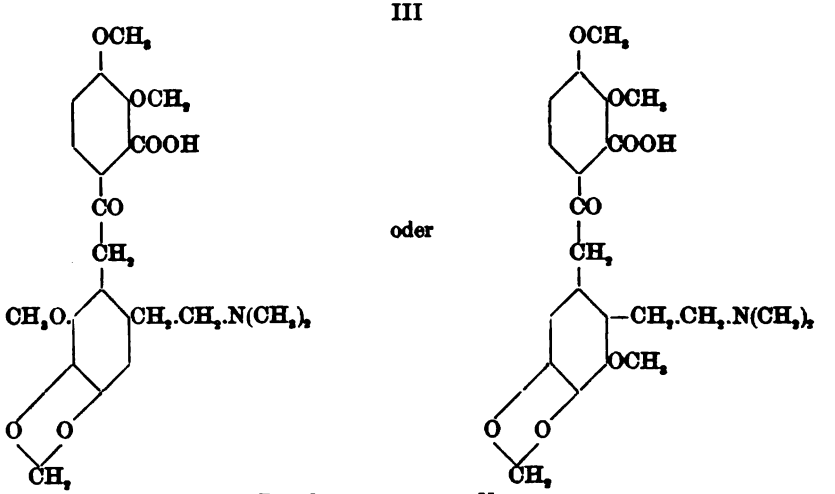
$+ KOH = KJ + H_2O +$

Narkotinmethyljodid



Zwischenprodukt (nicht isoliert)

III



Pseudonarceïn, resp. Narceïn.

Die Gruppen CH_2O_2 und CH_3O sind nach den ROSER'schen Unterss. benachbart, und ergeben sich für die Struktur des Narceïns unter der Annahme, daſs im Narkotin die Gruppe CH_2O_2 sich an derselben Stelle wie im Hydrastin befindet (**22**. II. 787), obige zwei Möglichkeiten (III). Narceïn ist demnach ein substituiertes Phenylbenzylketon.

Im Einklang mit obiger Narceïnformel steht: 1. die Inaktivität (kein asymm. Kohlenstoffatom); 2. die Bildung der Hemipinsäure und das Auftreten von Dimethylamin u. Trimethylamin bei der Oxydation; 3. das Vorhandensein von drei Methoxylgruppen (vom Vf. nach der ZEISEL'schen Methode bestimmt); 4. die Anwesenheit einer Ketongruppe, bewiesen durch die Darstellung von: a. *Narceïnoximanhydrid*, $C_{22}H_{22}N_2O_7$ (F. 171—172°, weiſse, lichtempfindliche Krystalle aus 96%igem A.; bei 100—110°, Gelbfärbung), mittels Hydroxylamin erhalten, giebt, mit KOH gekocht, das *Kaliumsalz* (F. 155—165°) des Oxims, und dieses mittels Essigsäure das freie *Narceïnoxim*, $C_{22}H_{22}N_2O_8 + H_2O$ (Z. 167°, sintert bei 160°, Prismen aus 80%ig. A.); b. *Narceïnphenylhydraxonanhydridchlorhydrat*, $C_{29}H_{31}N_3O_6.HCl$ (F. 175—176°, sechsseitige Säulen aus W., resp. aus künstlichem Narceïn bereitet, F. 185—186°, weiſse

Nadeln), erhalten mittels salzsauren Phenylhydrazins, geht beim Erhitzen mit absol. A. oder beim Schmelzen in ein isomeres Chlorhydrat (F. 220°, Nadeln, viel schwerer l.) über, welches, mittels h. W. umkrystallisiert, wieder in die niedriger schm. Verb. zurückverwandelt wird.

Nicht im Einklang mit der obigen Narceïnformel stehen: 1. Der Übergang der Narceïnhalogenalkyladditionsprodukte in Alkylnarceïne (CLAUS und RITZEFELD) mittels Kalilauge:

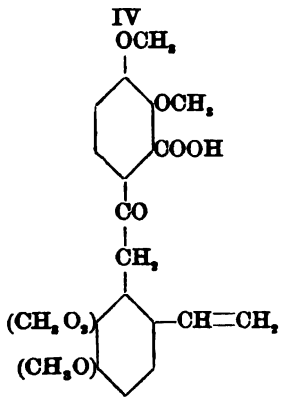
$$C_{23}H_{29}NO_8RJ + KOH = KJ + H_2O + C_{23}H_{28}RNO_8.$$

Nach den Unterss. des Vfs. vereinigt sich jedoch in Bestätigung obiger Auffassung des Narceïns Jodmethyl mit letzterem zu einem amorphen Additionsprodukt (braun), welches beim Kochen mit Kalilauge glatt in Trimethylamin und narceonsaures Kalium $C_{21}H_{19}KO_8$:

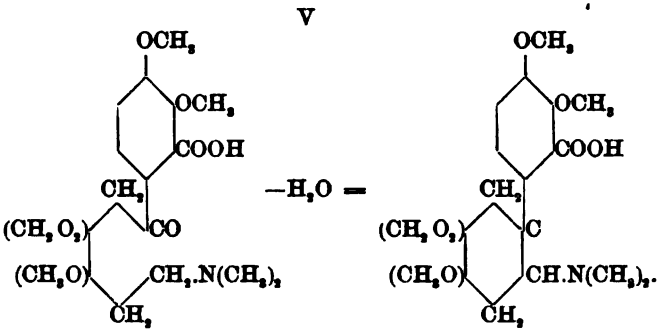
$$C_{23}H_{27}NO_8.CH_3J + 2KOH = KJ + 2H_2O + N(CH_3)_3 + C_{21}H_{19}KO_8,$$

gespalten wird. Die *Narceonsäure* (IV), $C_{21}H_{20}O_8$ (F. 208—209°, sintert bei 205—206°, weiße, glänzende Krystalle, meistens sechsseitige Säulen, unl. in W., l. in A., Eg., Chlf.), bildet mit Alkalien, Soda und Ammoniak Salze.

IV



V



2. Die Bildung der dreibasischen Narceïnsäure und ihre Spaltung in Kohlensäure, Dimethylamin und Dioxynaphtalindicarbonsäure (CLAUS und MEIXNER).

Vf. konnte bei Verwendung chemisch reinen Naceïns diese Narceïnsäure nicht erhalten, und wäre eine Wiederholung dieser Verss. erwünscht. Naphtalinderivate lassen sich aus obiger Narceïnformel in einfacher Weise konstruieren, wie sich aus Obigem (V) ergiebt.

Die Unterss. (PELLETIER, WINKLER, MERCK) hinsichtlich der Präexistenz des Narceïns im Opium ergaben, daß dasselbe im Opium und in den Mohnkapseln vorkommt. Von den drei ihrer Konstitution nach erforschten Opiumalkaloiden sind Papaverin und Narkotin direkte Abkömmlinge des Isochinolins; während Narceïn zu diesem in gewisser Beziehung steht.

Die Bedeutung des Isochinolins als Stammsubstanz von Pflanzenbasen ergiebt sich ferner daraus, daß auch Hydrastin und Berberin Derivate desselben sind.

Verbindungen: Narceïn, $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ (F. 170°, wasserfrei, F. 140—145°, schneeweiße, haarfeine Nadeln aus W., verd. A.), verliert zwei Mol. Krystallwasser leichter als das dritte.

Salze des Narceïns mit Basen: 1. *Narceïnkalium*, $C_{23}H_{26}NO_8K + C_2H_6O$ (F. 90°, weiße Krystalle aus A. mittels Ä.); 2. *Narceïnnatrium*, $C_{23}H_{26}NO_8 + C_2H_6O$

(F. 159—160°, weiſse Prismen aus A. mittels Ä.); 3. *Narceïnbarium*, $(C_{23}H_{26}NO_5)_2Ba$ (F. 182°, weiſse Nadeln, l. in A., unl. in Ä.); 4. *Narceïnsilber*, $C_{23}H_{26}NO_5Ag$, weiſses, ziemlich zersetzliches Pulver; 5. *Narceïnblei*, $(C_{23}H_{26}NO_5)_2Pb$ (F. 157°, weiſse Nadeln, zwl. in W., A.).

Bei der Zers. der Alkalisalze mit Säuren resultiert Narceïn. Das Studium der Einw. von Halogenalkylen auf Narceïnnatrium zeigte, daſs der zur Leg. verwendete Äthylalkohol mit in Rk. tritt, so daſs z. B. Jodmethyl bei Ggw. von Äthylalkohol den Körper $C_{23}H_{26}(C_2H_5)NO_5.CH_3J$ (F. 203°, gelb, krystallinisch) liefert, während mittels Jodmethyl bei Ggw. von Methylalkohol der Körper $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_5.CH_3J$ (F. 193—194°) erhalten wird.

Salze des Narceïns mit Säuren: 1. *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{27}NO_5.HCl + 3$, resp. $5{,}5H_2O$ (F. 188—192°, Krystalle); 2. *Platindoppelsalz*, $(C_{23}H_{27}NO_5.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (F. 190—191°, Z. 195—196° unter Aufschäumen, Nadeln); 3. *Nitrat*, $C_{23}H_{27}NO_5HNO_3 + H_2O$ (Z. 97°, gelbliche Nadeln); 4. *Sulfat*, $C_{23}H_{27}NO_5.H_2SO_4$ (getrocknetes Salz, Nadeln aus Leg.); 5. *Perjodide*, nach den von Jörgensen gefundenen Zahlen von den Formeln $(C_{23}H_{27}NO_5.HJ)_2J$ und $C_{23}H_{27}NO_5.HJ_3$.

Ester des Narceïns und ihre Salze: 1. *Narceïnmethylester:* a. *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_5.HCl$ (F. 149°, erweicht bei 146—147°, rechtwinklige Tafeln aus W.); b. *Platindoppelsalz*, $[C_{23}H_{26}(CH_3)NO_5HCl]_2PtCl_4$ (F. 205—206°, Säulen); c. *Bromhydrat* (F. 148°, Prismen) (Präparat aus Pseudonarceïn, F. 152—153°); d. *Jodhydrat*, $C_{23}H_{26}(CH_3)NO_5HJ$ (F. 139°, resp. aus Pseudonarceïn, F. 141—143°); 2. *Narceïnäthylester:* a. *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{26}(C_2H_5)NO_5.HCl$ (F. 206—207°, Krystalle); b. *Platinsalz*, (F. 190° bis 195°); c. *Bromhydrat* (F. 215—216°, irreguläre Prismen); *Jodhydrat* (F. 212°, Prismen). (Liebig's Ann. **277**. 20—58. 23/9. [16/6.] Berlin. Pharmak. Inst. chem. Abteilung.) Wachter.

Patente.

F. Loewig, Grevenbroich, Rheinprovinz, *Darstellung von kohlensaurem Magnesiumaluminat.* Durch langsames Hinzufügen von Magnesiumdicarbonat in eine Leg. von Alkalialuminat oder umgekehrt oder durch Zufliefsenlassen einer Alkalialuminatleg. in eine Milch von gebrannter Magnesia oder Magnesiumcarbonat unter gleichzeitiger Einleitung von Kohlensäure oder umgekehrt erhält man nach der Gleichung:

$$Al_2O_3K_2O + Mg(HCO_3)_2 + 2H_2O = Al_2O_3MgCO_3.3H_2O + K_2CO_3$$

eine weiſse, hornartige M. von der Zus. $Al_2H_6O_6MgCO_3$, die infolge ihrer leichten Löslichkeit in Essigsäure in der Färberei und Druckerei zur Darst. von Beizen Anwendung finden soll. Vor den kohlensauren Alkalialuminaten der Patentschrift Nr. 19 784 zeichnet sie sich durch den höheren Gehalt an Thonerde u. den geringen Bedarf an Essigsäure zu ihrer Leg. aus. (Patentbl. **14**. 906. DRP. 70 175. 25/12. 92.)

G. Wegner und **P. Gührs**, Berlin, *Vorbereitung von Aluminium oder dessen Legierungen für die Herstellung galvanischer Überzüge.* Die zu galvanisierenden Gegenstände aus Aluminium oder dessen Legierungen werden in einem Bade gebeizt, welches aus in Essig gel., essigsaurem Kupferoxyd, Eisenoxyd, Schwefel und Chlorammonium besteht. (Patentbl. **14**. 921. DRP. 70 268. 16/12. 92.)

F. Breinl und **Heinrich Karrer**, Reichenberg, Böhmen, *Bleichen von Baumwollgarnen in Kötzern oder Spulen.* Man bleicht das Garn mit Hilfe von Chlorgas und leitet das in einem Gefäfse überschüssig vorhandene Chlorgas durch Wasserdruck in das nächste Gefäfs und von diesem wieder weiter, so daſs ein Verlust an Chlorgas, sowie eine Belästigung der Arbeiter durch dasselbe vollständig vermieden wird. Man benutzt hierzu zwei oder mehr neben einander stehende Gefäfse, welche die Garnspulen aufnehmen u. durch Rohrleitungen mit einem Chlorentwickler u. einem erhöhten Wasserbehälter verbunden sind. (Patentbl. **14**. 910. DRP. 69 733. 17/7. 92.)

Schluſs der Redaktion: den 31. Okt. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. **Nr. 21.** **22. November.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Le Blank, *Über den osmotischen Druck.* Eine gemeinverständliche Darst. des Mechanismus osmotischer Kombinationen mit besonderer Beleuchtung der neuerdings von NACCARI (S. 316) geäufserten irrtümlichen Auffassung desselben. (Naturw. Rundsch. **8**. 456—58. 9/10.) NERNST.

Alfred Helff, *Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor mit Schwefel und Schmelzpunkte von Gemengen beider Elemente. (Mit drei Textfiguren.)* Man nimmt gegenwärtig zwei Reihen von Verbb. zwischen Schwefel und Phosphor an, zunächst die *Schwefelphosphide*:

$$P_4S,\ P_4S_2;$$

sodann die Phosphorsulphide:

$$P_4S_3,\ P_2S_3,\ P_2S_5,\ P_2S_5,\ P_4S_7;$$

doch ist es zweifelhaft, ob man es überall mit eigentlichen chem. Verbb. zu thun hat.

Ein einfacher Weg, der zu einem Einblick in die gegenseitige Reaktionsfähigkeit von P und S führen könnte, besteht in der Unters. des Molekulargewichts von Gemischen beider Elemente gelöst in einem indifferenten Lösungsmittel. Als solches empfiehlt sich CS_2, doch lehrten mit BECKMANN's Siedeapparat angestellte Versuche, dafs in siedendem CS_2 keine gegenseitige Einw. stattfindet, indem die beobachteten Siedepunktserhöhungen sich als die Summe der Erhöhungen ergeben, die beide Elemente für sich einzeln, ihren Molekulargewichten P_4 und S_8 entsprechend, erzeugen würden.

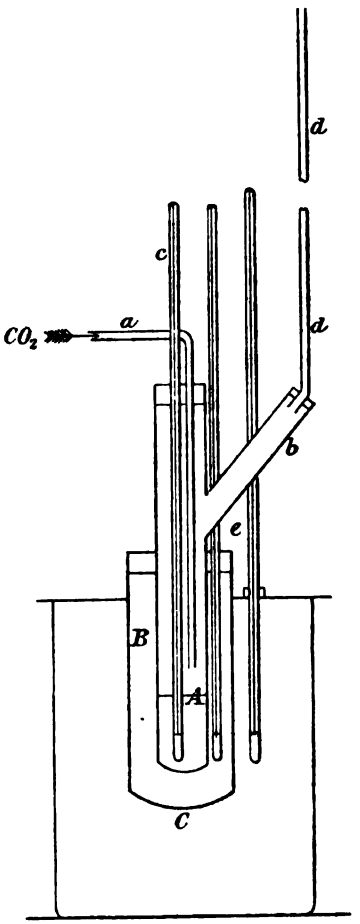


Fig. 105.

P_4S und P_4S_2 sind höchstwahrscheinlich blofse Gemische beider Komponenten, wenigstens deuten die weiter unten beschriebenen Versuche über den F. von Gemischen beider Elemente darauf hin. Die Verb. P_4S_3 stellte Vf. im beigezeichneten App. (Fig. 105) dar; *A* ist ein mit einem seitlichen Ansatz *b* versehenes Reagensglas u. dient zur Aufnahme der Gemische von Schwefel und rotem Phosphor (gewöhnlicher veranlafst leicht heftige Explosionen). Durch

einen Kork gehen das Thermometer c und das Rohr a zum Einleiten von CO_2, die aus d austritt. B diente als Luftmantel u. enthält ein zweites Thermometer e. Im Becherglase c befindet sich konz. Schwefelsäure als Heizbad. Unterhalb 160° trat keine Rk. ein, wenn ein Gemenge von 4P u. 3S eingetragen war; bei höherer Temperatur bildete sich meistens glatt P_4S_3, das im Siedeapparat in CS_2 gelöst ein auf diese Formel stimmendes Molekulargewicht lieferte. Beim Erhitzen von 2 Atomen P mit 3S resultierte neben wenig P_4S_3 hauptsächlich P_4S_7. Wurde eine Mischung aus 3P u. 6S erhitzt, so bildete sich glatt P_2S_6. Schliefslich ergab sich in gleicher Behandlungsweise ein Körper P_2S_5. Die Körper P_4S_3, P_4S_7, P_2S_6, P_2S_5 wurden durch DD.-Best. als Verbb. charakterisiert.

Schliefslich wurde der Schmelzpunkt von Gemischen aus beiden Elementen gemessen; derjenige im freien Zustande ergab sich für S zu 115,0, für P zu 44,20. Die Molekulardepression von P ergab sich nach der Formel:

$$\frac{0{,}02\,T^2}{L}$$

zu 384, die Schmelzwärme L von P 5,24 gesetzt. Es ergab sich für in Phosphor gel. Schwefel ein auf S_8 stimmendes Molekulargewicht. Anzeichen einer Bildung von P_4S oder P_4S_2 waren nicht vorhanden. (Z. physik. Chem. **12**. 196—222. 18/8. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Stefan Bugarszky, *Studien über chemische Gleichgewichtszustände. Zweite Mitteilung.* Die vom Vf. früher (S. 317) untersuchte Rk.:

$$2\,KBr + HgO + H_2O = 2\,KOH + HgBr_2$$

wird höchstwahrscheinlich durch Bildung eines Doppelsalzes K_2HgBr_4 kompliziert, worauf ihn H. JAHN brieflich aufmerksam machte; wenigstens sprechen hierfür u. a. thermochemische Gründe. Bei den angewandten Konzz. ist das Doppelsalz ziemlich vollständig in die Ionen $2\overset{+}{K}$ u. $\overset{=}{HgBr_4}$ dissociiert, so dafs der eigentliche Reaktionsverlauf durch die Gleichung:

$$4\overline{Br} + HgO + H_2O = \overset{=}{HgBr_4} + 2\overline{OH}$$

auszudrücken wäre. Die Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung liefert die Forderung, dafs der Ausdruck:

$$\frac{c^4}{c_1^2 c_2} \quad \text{oder} \quad \frac{c^2}{c_1\sqrt{c_2}}$$

konstant sein mufs, wenn c, c_1 u. c_2 die Konzz. der Bromionen, der Hydroxylionen und der Ionen des Radikals der komplexen Säure bedeuten; die aktiven Massen des Quecksilberoxyds als festen Körpers u. des Wassers als Lösungsmittels sind konstant. Bezeichnet daher p die ursprüngliche Konz. des Bromkaliums, p' die des Kaliumhydroxyds, q die des Kaliumquecksilberbromids, und gehen x Äquivalente Quecksilberoxyd in Lsg., so wird obige Gleichung:

$$\frac{(p-2x)^2}{\left(q+\frac{x}{2}\right)^{1/2}(p'+x)} = \text{konst.}$$

Sowohl die Berechnung der älteren Verss. wie die der neuerdings vom Vf. ausgeführten liefert zu dieser Gleichung ausgezeichnet u. im weiten Umfange stimmende Resultate; für den Gleichgewichtszustand besteht also thatsächlich jener Zusammenhang zwischen den reagierenden Komponenten, der sich auf Grund der modernen chem. Statik vorhersehen liefs. (Z. physik. Chem. **12**. 223—29. Budapest.) NERNST.

H. Ebert, *Die Dissociationswärme in der elektrochemischen Theorie.* Vf. berechnet die elektrische Arbeit, die bei der Trennung zweier geladener Kugeln aufzuwenden ist, und wendet diese Formeln auf die Dissociation des Wasserstoffes an; indem Vf. den beiden Wasserstoffatomen elektrische Ladungen von solcher Gröfse zuschreibt, wie sie sich aus den elektrochemischen Erscheinungen für die Wasserstoffionen berechnet, gelangt er zu einem Wert von $4{,}3 \times 10^{12}$ Erg (E. WIEDEMANN berechnete auf anderem Wege $1{,}1 \times 10^{12}$ Erg). In die Rechnung gehen u. a. die absol. Gröfse und die räumliche Ausdehnung des Wasserstoffatoms ein. (WIEDEMANN's Ann. **50**. 243—60.) NERNST.

Alexandre de Hemptinne, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase. (Mit 7 Textfiguren.)* Vf. hat mit Hilfe eines Kapillarelektrometers, das ihm anstatt eines ballistischen Galvanometers diente, nach einer Leitfähigkeit von aufeinander reagierenden Gasen gesucht. Weder bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff, noch bei der zwischen Chlor u. Bromwasserstoff, noch bei der Einw. von Ammoniak auf Chlorwasserstoff war eine Spur von Leitfähigkeit zu konstatieren. Vf. ist der Ansicht, dafs man allgemein annimmt, dafs, wenn sich zwei Gase chemisch verbinden, ihre Moleküle eine momentane Dissociation erfahren, dafs also momentan freie Ionen entstehen. (Diese Annahme dürfte kaum überall geteilt werden! D. Ref.) Vf. schliefst daher aus der guten Isolation der Gase auch im Momente der chemischen Einw., „dafs die Ggw. von Ionen nicht genügt, um einen Durchgang von Elektrizität zu gestatten, und dafs folglich andere Faktoren dabei im Spiele sind." Auch bei im Dissociationszustande befindlichen Gasen beobachtet man, wenigstens bei niederen Temperaturen, keine merkliche Leitfähigkeit. Notwendig für die Leitung der Flammen oder der erhitzten Gase ist eine hohe Temperatur der Elektroden, aber diese Bedingung ist nicht hinreichend, um stets Leitfähigkeit zu erzeugen. Die Einzelheiten der Verss. sind von rein physikalischem Interesse; es sei hier nur noch auf eine sehr eingehende historische Übersicht, die Vf. in der Einleitung über den von ihm behandelten Gegenstand liefert, aufmerksam gemacht. (Z. physik. Chem. **12**. 244—74. 18/8. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Julius Wagner, *Über die Farbe der Ionen. (Mit farbiger Tafel.)* Von MAGNANINI (S. 141) war gefunden worden, dafs die violursauren Salze in wss. Lsg. gefärbt, die Violursäure selber jedoch farblos sei; da die gemeinschaftliche gleiche Färbung der Salze im Sinne der neueren Anschauungen darauf zurückzuführen ist, dafs sie ein gleiches gefärbtes Ion enthalten, nämlich das des negativen Radikals der Violursäure, so mufs nach der Theorie die Säure ihrem Dissociationsgrad entsprechend gefärbt, und zwar mufs wegen ihrer nicht unerheblichen Dissociation diese Färbung wohl erkennbar sein. Thatsächlich erhielt Vf., im Gegensatz zu MAGNANINI, gefärbte Lsgg. der Violursäure, u. zwar ergab ihre kolorimetrische Untersuchung sogar quantitativ den erwarteten Grad der Färbung. Bei Zusatz fremder Säuren, wodurch bekanntlich der Dissociationsgrad zurückgedrängt wird, wurde die Färbung schwächer; also auch hier wurde das theoretisch zu erwartende Verhalten angetroffen.

Die festen Violurate sind im Gegensatz zu ihren verdünnten Lsgg. aufserordentlich verschieden gefärbt, wie eine beigegebene Farbentafel veranschaulicht. In den Reihen von Metallen, die zu einer Gruppe des natürlichen Systems gehören, variiert die Färbung ihrer Violurate in regelmäfsiger Weise. (Z. physik. Chem. **12**. 314—21. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

H. J. van de Stadt, *Die Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff (Mit 2 Textfiguren.)* Bekanntlich explodiert Phosphorwasserstoff bei Ggw. von Sauerstoff spontan nur bei hinreichend kleinen Drucken; die chemische Kinetik lehrt hingegen, dafs mit der Verdünnung die Reaktionsgeschwindigkeit abnehmen mufs, u. so hat Vf. untersucht, ob der Explosion bei Verkleinerung des Druckes etwa im

obigen Falle im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit vorausgeht. Dabei erwies sich zunächst ein näherer Einblick in den Mechanismus der Einw. von O_2 auf PH_3 wünschenswert, wobei sich folgende Resultate ergeben.

Im beigezeichneten App. (Fig. 106) fand die Vermischung statt; der Ballon *V* wird bei *d* mit der Luftpumpe entleert und hierauf *c* verschlossen; *e* ist ist mit dem PH_3-, *f* mit dem Sauerstoffbehälter verbunden, und *p* dient als kleine Glaspipette, deren jeweiliger Inhalt druch Drehung von *a* in *V* aufgenommen wird. Hahn *a* vermag gleichzeitig die Verb. mit der Luftpumpe herzustellen. Wenn bei geringem Druck auf 2 Pipettenfüllungen PH_3 drei solche von O_2 kamen, so zeigte das Manometer keine Druckzunahme; es war die Rk.:

$$2PH_3 + 3O_2 = 2PO_2H_3 \quad (1),$$

glatt vor sich gegangen. Wird der Gaseintritt des Pipetteninhaltes langsam bewirkt, so tritt im Dunkeln anstatt der hellen Phosphorigsäureflamme eine grünblaue

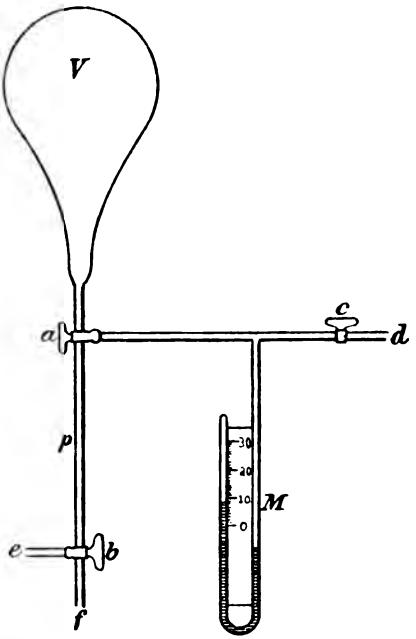


Fig. 106.

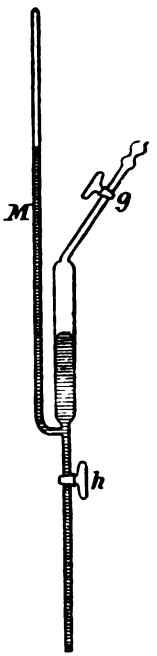


Fig. 107.

intermittierende Verbrennungserscheinung auf; es verschwinden je ein Volum von PH_3 und O_2, und es entsteht ein Volum Wasserstoff, so daſs es sich um die Rk.:

$$PH_3 + O_2 = H_2 + PO_2H \quad (2)$$

handeln muſs. Als die Mischung beider Gase durch allmähliche Diffusion bei geringem Druck bewirkt wurde, schieden sich glänzende fadenförmige Krystalle von (vermutlich) PO_2H ab, die bei 80° noch nicht schmolzen: eine nähere Unters. derselben hat nicht stattgefunden. Mit W. behandelt lieferten sie phosphorige Säure. Bei der langsamen Oxydation finden (1) und (2) gleichzeitig statt; sie entspricht annähernd der Gleichung:

$$4PH_3 + 5O_2 = 2PO_2H + PO_2H_3 + 2H_2.$$

Die Geschwindigkeit der Oxydation liefs sich nicht scharf bestimmen, indem sie unter gleichen Versuchsbedingungen stark wechselte; zur Untersuchung diente der Apparat (Fig. 107), der beliebige Änderungen der Konzentration während des Vers. erlaubte. Derselbe wird zunächst völlig mit Quecksilber beschickt, hierauf durch *g* mit den Gasen angefüllt, deren Druck am Manometer *M* abgelesen, und deren Volum durch Wägung der aus *h* ausgeflossenen Quecksilbermenge bestimmt wird. Wenn die Messungen auch unsicher waren, so zeigte sich doch deutlich, dafs der durch Verdünnung bewirkten Explosion keine besonders grofse Geschwindigkeit des Umsatzes vorhergeht; es scheint jene darin ihren Grund zu finden, dafs plötzlich etwas Neues zur Geltung kommt.

Die Unregelmäfsigkeiten, die Vf. bei der quantitativen Unters. der Reaktionsgeschwindigkeit auffand, erklären sich wenigstens zum Teil aus der hemmenden Wirkung, die W. auf jene ausübt. Arbeitet man mit trockenen Gasen, so tritt spontane Verbrennung auch bei äufserster Verdünnung, ein; eine untere Explosionsgrenze, die man früher zu finden geglaubt hat, existiert also nicht. Die obere Grenze lag im Einklang mit den älteren Verss. VAN'T HOFF's bei 0,1 Atm. (Z. physik. Chem. **12**. 322—32. 26/9. Amsterdam.) NERNST.

Anorganische Chemie.

Otto Mühlhäuser, *Die Carbide des Siliciums.* Wird ein Gemenge von Kieselsäure und Kohlenstoff im elektrischen Ofen auf ca. 3500° C. erhitzt, so findet folgende Umsetzung statt:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO.$$

Der Siliciumkohlenstoff, das „Carborundum", entdeckt u. fabriziert von EDWARD ACHESON, bildet je nach der Reinheit der Ausgangsmaterialien farblose, gelblichgrüne, bläulichgrüne oder bläulichweifse Krystalle von sehr grofser, dem Diamanten nahestehender Härte. Als Ausgangsmaterialien dienen Sand und Koks unter Zuschlag von Kochsalz, welches den Zweck hat, einmal die Mischung zusammenbacken zu machen und das Abbrennen der Kohle an der Oberfläche zu erschweren. Der Ofen besteht aus einem aus feuerfesten Steinen erbauten Troge, an dessen Schmalseiten die Elektroden hineinragen. Die Mischung, bestehend aus 100 Tln. feingepulvertem Koks, 100 Tln. Sand u. 25 Tln. Kochsalz, wird gleichmäfsig um einen die Elektroden verbindenden Kohlenkern angeordnet und nun der elektrische Strom durch den Widerstand hindurchgeschickt. Die M. wird nach einiger Zeit weifsglühend, und der Eintritt der Rk. giebt sich alsdann durch Bildung von Gasen und Aufflackern von Flammen an verschiedenen Stellen des Ofens zu erkennen. Später, nachdem das Kochsalz geschmolzen und zum Teil an die Oberfläche gewandert ist, brechen sich die Gase Bahn unter heftigen Eruptionen und Ausflufs einer dunkelbraunen M. Nachdem die Entwicklung von Gasen aufgehört, wird der elektrische Strom abgestellt. Die erkaltete M. besteht aus mehreren deutlich erkennbaren Schichten (Fig. 108). Um den unveränderten Kohlenkern *A* befindet sich zunächst eine Graphitschicht *B*, dann die Zone des krystallisierten Carbosiliciums *C* und des amorphen *D*, *E* die Zone eines in Nestern vorkommenden mineralischen Faserstoffes, *F* wenig alterierte ursprüngliche Mischung, *G* eine harte, meist aus Kochsalz bestehende Rinde. Die Form des Graphits ist die des krystalli-

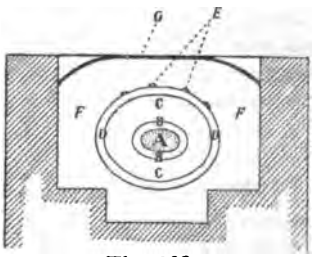


Fig. 108.

sierten Siliciumcarbids, und es ist derselbe daher wahrscheinlich durch Zers. anfänglich gebildeten Siliciumcarbids durch die später entwickelte hohe Hitze entstanden. Die Schicht *C* hat ein strahliges, radial zur Axe gerichtetes Krystallgefüge. Um das Carborundum in genügender Feinheit zur Analyse zu erhalten, kombiniert man Zerstofsen im Stahlmörser, Zerreiben in der Achatschale und Schlemmen, bis die genommene Probe vollkommen aufgearbeitet ist. Das Schlemmen führte Vf. in der Art aus, dafs er das erhaltene Mehl in einer Stöpselflasche schüttelte und dann eine bestimmte Zeit (für Siliciumbestimmungen 1 Minute, für Kohlenstoffbestimmungen 5 Minuten) absitzen liefs. Was sich nicht absetzt, ist zur Analyse tauglich. Bei der grofsen Härte des Materials ist das Pulvern etc. sehr zeitraubend. Zur Reinigung des Carbosiliciums wurde Fünfminutenpulver zuerst bei schwacher Rotglut im Sauerstoff behandelt. Das SiC verbrennt dabei nur spurenweise. Dann wurde mit Kalilauge, Salzs., Flufss. und Schwefels. behandelt. Zur Bestimmung des Siliciums wird mit einer ungefähr der Zus. $KNaCO_3$ entsprechenden Mischung (4 Tle.) im Pt-Tiegel geschmolzen, zur C-Bestimmung mit Bleichromat gut gemischt und verbrannt. — Das Carbosilicium hat die Zus. SiC. Es wird zuweilen in mehrere Millimeter langen Krystallen erhalten, teils sind die Krystalle mikroskopisch. Es ist unl. in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wird aber beim Schmelzen mit kohlensauren oder kaustischen Alkalien zersetzt. Im Sauerstoff ist es nur schwer verbrennlich. Wird es im Pt-Tiegel zur vollen Glut erhitzt, so leuchtet es mit schön goldgrüner Farbe. Sein D. ist 3,22 bei 15° C. — Der amorphe Siliciumkohlenstoff der Zone *E* besteht aus Stücken von der Gröfse der ursprünglichen Sandkörner, welche sich leicht zu einem sehr feinen Pulver zerdrücken lassen. Dasselbe besteht im wesentlichen aus amorphem Siliciumkohlenstoff. Der in der Zone *E* vorhandene Faserstoff scheint die Zus. eines Aluminium-Silicium-Polycarbids ($AlSi_2C_7$?) zu haben. Der oben erwähnte braune Ausfluſs besteht zu 99½% aus NaCl und verdankt seine intensiv braune Färbung einem Gehalt von nur ca. 0,1% Eisenoxyd. Die entweichenden Gase bestehen im wesentlichen aus CO, wodurch obige Reaktionsgleichung begründet wird. — Siliciumcarbid kann auch dargestellt werden durch Erhitzen einer Mischung von kieselsaurer Thonerde, Kohle und Sand. (Z. anorg. Ch. **5**. 105—25. [Juni.] Chicago.) Mühlhäuser.

N. N. Beketow, *Einwirkung von Wasserstoff auf wasserfreies Cäsiumoxyd.* Wie Vf. vorausgesetzt hat (**91**. II. 450), fällt der Wärmeeffekt bei der Oxydation der Alkalimetalle mit dem wachsenden Atomgewichte. Daraus folgt, dafs die Reduktion der Oxyde durch Wasserstoff um so leichter erfolgen müsse, je höher das Atomgewicht ist. Es läfst sich das besonders gut am Cäsiumoxyd nachweisen. Wird letzteres mit Wasserstoff behandelt, so verändert es sein Ansehen und wird schwarz. Wird der Vers. in einem mit Quecksilber abgeschlossenen Eudiometer vorgenommen, so läfst sich die langsame Absorption des Wasserstoffes verfolgen. Nach Einführung von wenig W. wird Wasserstoff wieder frei, und es stellt sich das frühere Gasvolumen her. Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung:

$$2Cs_2O + H_2 = Cs_2 + 2CsOH.$$

(Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 628. 3/10.) Sachse.

Wl. Gulewitsch, *Über die Verarbeitung von Osmiumrückständen.* Überosmiumsäure ist jetzt ein viel gebrauchtes Reagens in der histologischen Technik, und die Verarbeitung der sich ansammelnden Reste des kostbaren Materials daher sehr erwünscht. Die abfiltrierten Lsgg. der Überosmiums. werden zweckmäfsig mit Zink und Säure reduziert und das gefällte metallische Osmium auf bekannte Weise durch Glühen im Sauerstoff in Überosmiums. übergeführt. Organische Beimengungen, wie Bestandteile von mkr. Präparaten etc. enthaltende Osmiumrückstände müssen zunächst mit Kalkwasser behandelt und zu zwei Dritteln abdestilliert werden. Das Destillat destilliert

man nochmals zu zwei Dritteln und reduziert das jetzt übergegangene mit Zink und Salzs. und verarbeitet weiter wie oben. Gute Kühlung der Vorlagen ist natürlich erforderlich. (Z. anorg. Ch. 5. 126—28. 11/10. Med.-Chem. Lab. Moskau.) MUHLERT.

Organische Chemie.

A. Angeli und **E. Levi**, *Einwirkung der Jodsäure auf Acetondicarbonsäure*, $CO<\frac{CH_2.COOH}{CH_2.COOH}$. Als Hauptprod. entsteht dabei *Tetrajodaceton*, $C_3H_2J_4O$. Dasselbe bildet gelbe Nadeln, die bei 142° schm., wobei sie sich durch freiwerdendes Jod braun färben. Durch Einw. von Jodwasserstoff auf Tetrajodaceton entsteht *Aceton*. Als Nebenprod. bei der Einwirkung von Jodsäure auf Acetondicarbonsäure entsteht *Dijodaceton*. Für das Tetrajodaceton sind folgende Formeln in Betracht zu nehmen:

$$CJ_2H.CO.CHJ_2 \text{ und } CJ_3.CO.CH_2J.$$

Da sich aber bei Behandlung mit Kali und Natroncarbonat keine wahrnehmbaren Mengen von Jodoform bilden, so ist die zweite Formel wenig wahrscheinlich. Auch nach der symmetrischen Struktur der Acetondicarbonsäure läfst sich das symmetrische Tetrajodaceton erwarten. Die Bildung des Tetrajodacetons läfst sich erklären, wenn man annimmt, dafs ursprünglich Tetrajodacetondicarbonsäure entsteht, die sich dann zersetzt:

$$CO<\frac{CJ_2.COOH}{CJ_2.COOH} = CO<\frac{CJ_2H}{CJ_2H} + 2CO_2.$$

Bei Einw. von Jodsäure auf Aceton entsteht kein Tetrajodaceton. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 97—100. 31/8. Bologna.) SACHSSE.

O. Michel, *Über die Stickstoffwasserstoffsäure und die Azoimide*. Vf. giebt zunächst einen historischen Überblick über die Synthesen der Stickstoffwasserstoffs. u. der Azoimide und berichtet dann über eine Reihe eigener Verss., eine Gesetzmäfsigkeit aufzufinden, hinsichtlich derjenigen Azoimide, welche fähig sind, beim Verseifen mit alkoh. Kali Stickstoffwasserstoff zu liefern. Es zeigte sich, dafs die in Ortho- oder Parastellung mit negativen Radikalen substituierten Azoimide bei der Verseifung Stickstoffwasserstoff liefern, die metasubstituierten dagegen nicht. Beschrieben wurden dabei Paranitrodiazobenzolimid (gelbe Nadeln, F. 71°) und Paranitro-o-dibromdiazobenzolimid (braunes Pulver, F. 68°). (Mon. scient. [4.] **7**. II. 749—61. Okt. Chemie-Schule. Mülhausen.) MUHLERT.

G. Rouvier, *Fixierung von Jod durch Stärke*. Wenn man Stärke mit steigenden Mengen Jod behandelt, so wird mehr und mehr davon aufgenommen, bis man zuletzt eine Jodstärke mit 19,6% J erhält, was der Formel $(C_6H_{10}O_5)_{16}J_5$ entspricht. Ein höherer Gehalt an J kann nicht erzielt werden, auch wenn man beträchtliche Mengen von Jod anwendet. Wendet man dieselben Mengen Jod und Stärke an, läfst aber das W. steigen, so vermindert sich die Menge des fixierten Jods, wenn man nicht weit mehr Jod angewandt hat, als nötig ist, um den Gehalt von 19,6% zu erhalten. (C. r. **117**. 461. [2/10.*].) SACHSSE.

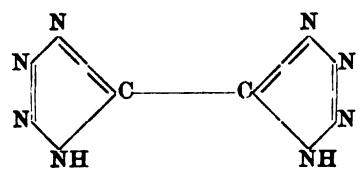
Angelo Angeli, *Verschiedene Mitteilungen*. 1. *Umwandlung von Allylverbindungen in Propenylverbindungen*. Diese Umwandlung wird meist mittels alkoh. Kalilsg. vorgenommen, wobei man viel Kali anwenden und das Erwärmen mehrere Stunden fortsetzen mufs. In diesem Falle bildet sich wahrscheinlich zunächst ein Additionsprodukt des A. oder Alkoholates, das dann unter Verlust des A. die Verb. in der Propenylform zurückläfst. Um die Darst. abzukürzen und die Menge des Alkalis

zu vermindern, hat Vf. trockenes Na-Äthylat angewandt. Man braucht dem Safrol nur 5% Na-Äthylat zuzusetzen und einige Stunden auf 200° zu erwärmen, um die vollständige Umwandlung in Isosafrol zu bewirken. — 2. *Neue Reaktion auf Hydroxylamin.* Man setzt der neutralen Lsg. einige Tropfen Na-Nitroprussiatlsg. zu und macht die Lsg. mit Natron stark alkal. Beim Erwärmen entsteht sofort eine fuchsinrote Färbung. Das Hydrazin bewirkt keine derartige Färbung, das Phenylhydrazin wird rot, aber die Färbung verschwindet leicht beim Kochen. — 3. *Reaktion der Indole.* Man erwärmt eine Spur der Substanz in einer Probierröhre mit etwas entwässerter Oxalsäure, wobei eine schöne Färbung entsteht, wenn nachher die M. in Essigsäure gel. wird. Die Färbung ist fuchsinrot oder violett, je nachdem man es mit Indol oder substituierten Indolen zu thun hat.

4. *Einwirkung von Cyan auf Hydrazin.* Läfst man einen raschen Strom von Cyan durch eine mit der berechneten Menge Natron versetzte und stark abgekühlte Lsg. von Hydrazinsulfat streichen, so scheiden sich gelbliche Nädelchen ab, die aus A. umkrystallisiert werden. Man erhält so grofse, fast farblose Prismen von der Formel $C_2N_6H_8$, die man als:

$$\begin{matrix} NH{=}C{-}NH.NH_2 \\ NH{=}C{-}NH.NH_2 \end{matrix} \quad \text{oder als} \quad \begin{matrix} NH_2{-}C{-}N.NH_2 \\ NH_2{-}C{=}N.NH_2 \end{matrix}$$

auffassen kann. Wegen der Leichtigkeit, mit der die Substanz unter Entwicklung von Wärme auf Aldehyde und Ketone wirkt, zieht Vf. die erste Formel vor, nach welcher die Substanz noch als ein substituiertes Hydrazin erscheint. Mit salpetriger Säure entsteht ein in schönen weifsen Nadeln krystallisierendes Prod., das wahrscheinlich *Ditetrazol* ist (s. die nebenstehende Formel).



5. *Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen im Vakuum.* Es kommt manchmal vor, dafs infolge Luftmangels hierbei Überhitzungen vorkommen, wodurch ein Teil der Fl. unversehens in das Kühlrohr gelangt. Um dies zu vermeiden, empfiehlt Vf., den kleinen Destillierkolben fast vollständig mit Glaswolle vollzustopfen und zu destillieren, sobald die Fl. davon aufgesaugt worden ist. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 101—4. 31/8. Bologna.) SACHSSE.

Giovanni Boeris, *Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol.* Die folgenden Unterss. des Vfs. schliefsen sich den Unterss. ANGELI's über das Verhalten ähnlicher Körper bei der gleichen Rk. an. *Hyperoxyd des Diisonitrosoanethols* (I). Zu einer Lsg. von Anethol in Eg. setzt man unter fortwährendem Umschütteln eine gesättigte Lsg. von Na-Nitrit, wobei sich das Hyperoxyd allmählich ausscheidet, das man dann aus A. umkrystallisiert. Das Hyperoxyd wurde bereits von TONNIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 1845) dargestellt, der demselben aber aus gewissen Gründen, die loc. cit. nachzulesen sind, die doppelte Formel gab. F. 97°. Durch alkoh. Kalilauge verwandelt sich das Hyperoxyd leicht in eine isomere Verb., die wahrscheinlich die Formel II hat:

I

$$CH_3O.C_6H_4.\begin{matrix} C{-} \\ \| \\ NO \end{matrix} \quad \begin{matrix} {-}C.CH_2 \\ \| \\ {-}ON \end{matrix}$$

II

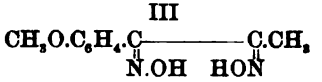
$$CH_3O.C_6H_4.\begin{matrix} C(NOH).C.CH_2 \\ \| \quad\quad | \\ N \quad\quad\quad O \end{matrix}$$

Das Hyperoxyd des Diisonitrosoanethols kann, wie das des Diisonitrosoisosafrols, in zwei Modifikationen bestehen. Die gelbe Modifikation erhält man bei der Darst. durch Na-Nitrit, die weifse Modifikation entsteht, wenn man das Hyperoxyd in Essigsäure l. und nach einiger Zeit mit W. fällt. Aus A. umkrystallisiert, erhält

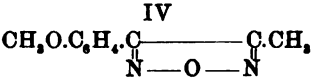
man weiſse Nadeln, die ebenfalls bei 97° schm. Vf. hat aufserdem von dem Hyperoxyd ein *Nitroderivat* und ein *Bromderivat* dargestellt, in denen 1 At. H der C_6H_4-Gruppe (Formel I) durch NO_2, bezw. durch Br ersetzt ist.

Reduktionsprodukte des Hyperoxyds. a. Mit Essigsäure u. Zinkpulver *α-Diisonitrosoanethol* (III). Die Verb. bildet glänzende Prismen, F. 125°, durch Einw. von Essigsäureanhydrid geht dieselbe in das *Diacetylderivat*, $C_{10}H_{10}N_2O_3(CO.CH_3)_2$, über. Das Diacetylderivat zers. sich in alkoh. Lsg. langsam u. bildet das *Furazanderivat* (IV), das man auch durch Reduktion des Hyperoxyds mit Zinn und Salzsäure erhält (s. u.).

III



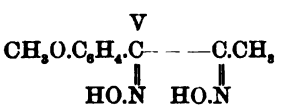
IV



Die Umwandlung des Diacetats erfolgt noch schneller, wenn man seine alkoh. Lsg. erwärmt. Auch durch Einw. von Kali auf das Diacetylderivat verwandelt sich dasselbe in das Furazanderivat (IV) oder das *Anhydrid des α-Diisonitrosoanethols*. Bei Oxydation des α-Diisonitrosoanethols mit rotem Blutlaugensalze entsteht das Ausgangsprod. (Hyperoxyd des Diisonitrosoanethols) wieder.

β-Diisonitrosoanethol (V). Die α-Verb. verwandelt sich durch Erwärmung auf ihren F. 125° allmählich in die β-Verb. Dieselbe ist zum Unterschiede von der α-Verb. in A. swl. und schm. unter Zers. bei 206°. Das *Diacetylderivat* der β-Verb. wird in ähnlicher Weise wie das der α-Verb. erhalten, dasselbe schm. bei 104°, geht aber weder durch A., noch durch Kali in ein Furazanderivat über, man erhält auf die eine oder andere Weise nur das β-Diisonitrosoanethol zurück. Dagegen erhält man durch Oxydation des β-Diisonitrosoanethols ebenfalls das ursprüngliche Hyperoxyd.

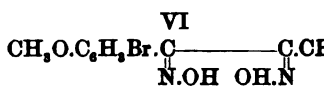
V



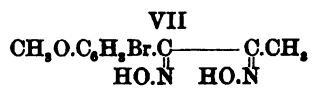
b. Reduktion des Hyperoxyds mit Zinn und Salzsäure. Statt wie durch Zink und Essigsäure 2 Atome H aufzunehmen, verliert das Hyperoxyd hierbei 1 Atom O und bildet das Furazanderivat (IV) oder das *Anhydrid des Diisonitrosoanethols*, das bei 63° schmilzt. Von dieser Substanz bestimmte Vf. auch das Molekulargewicht nach der RAOULT'schen Methode, wobei sich mit der angenommenen Formel im Einklang stehende Werte ergaben. Aufserdem hat Vf. noch ein Nitroderivat und ein Bromderivat des Anhydrids des Diisonitrosoanethols dargestellt, deren Formeln sich ergeben, wenn man in Formel IV in der C_6H_4-Gruppe 1 Atom H durch NO_2, bezw. durch Br ersetzt.

Reduktionsprodukte des Hyperoxyds des Diisonitrosobromanethols. Die Verss. ergaben im wesentlichen die gleichen Resultate wie bei der Reduktion des nichtbromierten Hyperoxyds. Man erhält mit Essigsäure und Zink das *α-Diisonitrosobromanethol* (VI), das ein Diacetylderivat giebt, welches durch Einw. von A. das *Anhydrid des α-Diisonitrosobromanethols* liefert. Bei Oxydation des α-Diisonitrosobromanethols mit rotem Blutlaugensalz entsteht das als Ausgangspunkt genommene bromierte Hyperoxyd wieder. Auch das α-Diisonitrosobromanethol geht durch Einwirkung von Wärme in *β-Diisonitrosobromanethol* (VII) über, von dem ein Diacetylderivat dargestellt wurde.

VI



VII



Auch das β-Diisonitrosobromanethol regeneriert durch Oxydation mit rotem Blutlaugensalze das Hyperoxyd wieder, von dem es abstammt.

Bei der Reduktion des Hyperoxyds des Diisonitrosobromanethols mit Zinn und Salzsäure entsteht das Anhydrid des Diisonitrosobromanethols, dieselbe Verb., die auch, wie oben bemerkt, aus dem Diacetylderivat des Diisonitrosobromanethols durch Einw. von A. hervorgeht. (Gaz. chim. ital. 28. II. 165—94. 31/8. Bologna.) Sachsse.

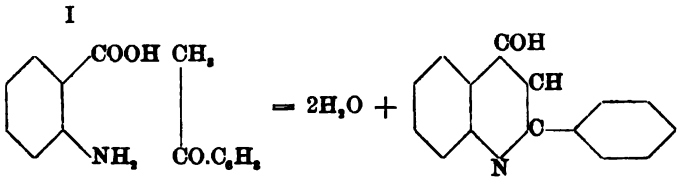
George D. Moore und **Daniel F. O'Regan**, *Bildung von Chlor- und Brom-benzoësäureanhydrid.* In einer früheren Arbeit haben Vff. dargethan, daſs durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf Benzoë- und Mononitrobenzoësäure bei Ggw. von Benzol in der Siedehitze die Anhydride dieser Säuren gebildet werden. In derselben Weise verhalten sich auch Monochlor- und Monobrombenzoësäuren, und auf diesem Wege war es möglich, die folgenden Anhydride darzustellen: *o-Chlorbenzoësäure-anhydrid.* In A., Ä., Chlf. und Benzol ll., weniger in Ligroin. Hieraus in Form glänzender, weiſser Nadeln. *m-Chlorbenzoësäureanhydrid.* Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei dem o-Anhydrid. Man erhält das m-Anhydrid am besten aus Bzl. in gelblichweiſsen Nadeln. *p-Chlorbenzoësäureanhydrid*, dem vorigen sehr ähnlich, F. 186°. *o-Brombenzoësäureanhydrid*, krystallisiert aus Ligroin in feinen weiſsen, prismatischen Nadeln, die bei 141° schmelzen. *m-Brombenzoësäureanhydrid*, dasselbe schm. bei 97°. *p-Brombenzoësäureanhydrid*, F. 212—213°. (Proceedings of the American Academy. Sep. v. Vff. 222—25.) Sachsse.

E. Giustiniani, *Weinsäure- und Citronensäurederivate des Benzylamins* (vergl. **93**. I. 256). *Benzyltartrimid*, $C_2H_2(OH)_2(CO)_2N.CH_2.C_6H_5$. Äquimolekulare Mengen von Weinsäure u. Benzylamin werden im Schwefelsäurebade erwärmt. Das Gemisch schm. bei 145°, bei höherer Temperatur entwickelt sich viel W., man läſst die Temperatur bis auf 165° steigen und reinigt dann das Prod. durch Umkrystallisieren aus viel W. Das Imid schm. bei 196°, ll. in A. und Essigsäure, wl. in k. W. und Ä. Durch Einw. von Kali erhält man die *Benzyltartraminsäure*, $C_2H_2(OH)_2.COOH.CO.NH.CH_2.C_6H_5$, F. 166°. Das Ba-Salz, $(C_{11}H_{12}NO_5)_2.Ba + H_2O$, bildet glänzende Krystalle, die bei 100° wasserfrei werden. Sowohl die Benzyltartraminsäure, wie das Imid verbinden sich mit Benzoyl- und Acetylchlorid. — *Monobenzylcitrimid*, $C_6H_5(CO)_2.N.CH_2.C_6H_5$. Die Verb. wird wie das entsprechende Weinsäurederivat oder besser noch aus dem sauren Benzylamincitrat erhalten. Aus dem Imid erhält man die *Monobenzylcitraminsäure*, $C_6H_8O_2.COOH.CO.NH.CH_2.C_6H_5$, in ähnlicher Weise wie die Benzyltartraminsäure. Indes ist die Benzylcitraminsäure bei Gegenwart von Alkalien weniger beständig, als die Benzyltartraminsäure, und es ist daher besser, das Benzylcitrimid mit wss. Ammoniak gelinde zu erwärmen u. dann die abgekühlte Lsg. genau mit Essigsäure zu sättigen. Die Benzylcitraminsäure schm. unter Zers. bei 165° und giebt ll. Salze. Das Ba-Salz hat die Zus. $C_{13}H_{12}NO_6Ba + 2H_2O$. Durch schnelles Erhitzen des Benzylcitrimids auf 230° erhält man eine Substanz, die die Vf. für das *Monobenzylakonitimid* hält. (L'Orosi **16**. 253—58. August. Neapel. Sachsse.

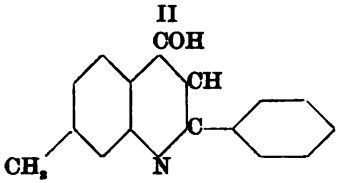
George D. Moore u. **Daniel F. O'Regan**, *Bildung substituierter Benzophenone.* Kollarits und Merz haben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**. 447) gezeigt, daſs man durch Erhitzen von Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid mit Bzl. und Phosphorpentoxyd Benzophenone erhält. Vff. haben diese Rk. auf die von ihnen erhaltenen substituierten Anhydride (s. o.) angewandt und beschreiben die erhaltenen Produkte. *o-Nitrobenzophenon.* Die Ausbeute war hier so gering, daſs eine weitere Unters. des Prod. unterbleiben muſste. Der F. der Substanz war 104—105°. Gelgy und Königs haben (Ber. Dtsch. chem Ges. **18**. 2403) dieselbe Verbindung dargestellt und fanden F. *m-Nitrobenzophenon*, F. 94—95°. *p-Nitrobenzophenon*, F. 137—138°. In derselben Weise haben Vff. noch dargestellt *m- und p-Brombenzophenon* u. *o-, m- und p-Chlorbenzophenon.* (Proceedings of the American Academy, Sep. v. Vff. 226—33.) Sachsse.

S. Niementowski, *Synthesen der Chinolinderivate.* Die neue allgemeine Synthese von Chinolinderivaten besteht in der Kondensation zwischen Anthranilsäure u. ihren Homologen mit Ketonen, Ketonsäuren, Aldehyden etc. — 1. Durch Kondensation von Anthranilsäure und Acetophenon entsteht das von F. JUST dargestellte *α-Phenyl-γ-oxychinolin*, F. 250°, das bei der Destillation mit Zn-Staub α-Phenylchinolin, F. 84°, liefert (I):

I



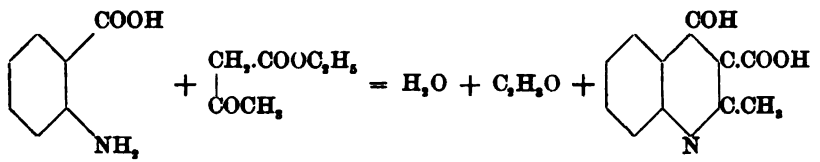
II



2. Aus m-Homoanthranilsäure und Acetophenon entsteht in analoger Weise *α-Phenyl-γ-oxy-m-toluchinolin* (II). — 3. Durch Einwirkung von Acetessigester auf Anthranilsäure entstehen zwei Körper:

a. $C_6H_4\langle^{COOH}_{NH_2} + 2\,^{CH_2—COOC_2H_5}_{CO—CH_3} = 2C_2H_6O + 3H_2O + C_{22}H_{16}N_2O_5$

b.



Die zweite Verb. ist identisch mit *γ-Oxychinaldin-β-carbonsäure* von CONRAD und LIMPACH, die erste Verb., F. 335°, scheint das Anhydrid der zweiten zu sein. — 4. Aus m-Homoanthranilsäure und Acetessigester wurde eine Verb. $C_{24}H_{20}N_2O_5$, F. 350°, erhalten, die bei Einw. von Alkalien W. aufnahm:

$$C_{24}H_{20}N_2O_5 + H_2O = 2C_{12}H_{11}NO_3$$

u. vermutlich *γ-Oxy-α-methyl-m-toluchinolin-β-carbonsäure*, F. 248°, ist. — 5. Äthylierter Acetessigester wirkt auf Anthranilsäure und m-Homoanthranilsäure in analoger Weise ein: aus Anthranilsäure entsteht eine Verb. $C_{26}H_{24}N_2O_5$, F. 286°, aus m-Homoanthranilsäure eine Verb. $C_{28}H_{28}N_2O_5$, F. 345°. (Anzeiger d. Ak. d. Wiss. in Krakau 1893. 244; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 258.) HEFELMANN.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Paracotoin.* Als wahrscheinlichste Formel für diese Substanz mufs $C_{12}H_8O_4$ gelten (JOBST und HESSE haben **80**. 34. die Formel $C_{12}H_{12}O_6$ gegeben). Das *Dinitroparacotoin*, $C_{12}H_6(NO_2)_2O_4$, bildet goldgelbe Nadeln, die bei 195° schm. Durch Einw. von Brom auf das in Chlf. gelöste Paracotoin erhielten JOBST und HESSE ein *Bromparacotoin*, dessen Zus. durch $C_{28}H_{21}Br_3O_{12}$ ausgedrückt wurde. Vff. stellten eine Bromverb. dar, die in grofsen, glänzenden Krystallen erhalten wurde, welche bei 200—201° schm. und die Zus. $C_{12}H_7BrO_4$ hatten. Bei der Zers. dieses Produktes mit Kali treten Dämpfe von Acetopiperon auf. Phenylhydrazin reagiert in essigsaurer Lsg. nicht auf Paracotoin, man erhält aber ein neues Produkt, wenn man beide Substanzen ohne Lösungsmittel auf einander

wirken läßt. Dasselbe hat die Zus. $C_{24}H_{22}N_4O_8$ und bildet kleine Nädelchen, die bei 200—201° schm. Die Bildungsgleichung ist folgende:

$$C_{12}H_8O_4 + 2C_6H_5NH.NH_2 = H_2O + C_{24}H_{22}N_4O_8.$$

In ähnlicher Weise wirkt auch Anilin, aber ohne daß in diesem Falle W. austritt. Das Produkt bildet weiße, warzenförmig gruppierte Nadeln, die bei 162° schm. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{12}H_8O_4 + 2C_6H_5NH_2 = C_{24}H_{22}N_2O_4.$$

Bei Einw. von Kali auf Paracotoin beobachtet man die Bildung von Acetopiperon, der größte Teil der Substanz bleibt aber in Form einer Verb. in Lsg., die JOBST u. HESSE Paracotoinsäure nennen, die aber Vff. nicht im reinen Zustande erhalten konnten. Durch Schmelzen mit Kali erhält man *Piperonylsäure*, das Paracotoin enthält somit einen Piperonylsäurerest, u. seine Formel kann $CH_2O_2.C_6H_3.C_3H_2O_2$ geschrieben werden.

Dimethylparacotoin erhält man durch Einw. von Jodmethyl auf Paracotoin bei Ggw. von Kali. Die beiden Methyle sind in der Substanz nicht als Oxymethyle enthalten oder sind wenigstens nicht nach der Methode von ZEISEL bestimmbar. Die Verb. krystallisiert nach den Unterss. von NEGRI im monoklinen Systeme und hat die Formel $C_{14}H_{12}O_4$. Phenylhydrazin wirkt nicht mehr darauf ein. Mit HBr und Br erhält man unbeständige Additionsprodukte. Kocht man Dimethylparacotoin mit Kali, so erhält man eine Verb. $C_{10}H_{10}O_3$, die alle Eigenschaften der Substanz hat, die ANGELI kürzlich durch längere Behandlung des Hyperoxyds des Diisonitrosoisosafrols mit Essigsäure und Zink erhielt. Die Substanz ist ein Keton und hat entweder die Zus. $CH_2O_2.C_6H_3.CH_2.CO.CH_3$ oder $CH_2O_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$. In derselben Weise wie Paracotoin *Acetopiperon*, $CH_2O_2.C_6H_3.CO.CH_3$, giebt, erhält man aus Dimethylparacotoin die homologe Verbindung *Propiopiperon* oder *Homoacetopiperon*, $CH_2O_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 194—208. 31/8. Bologna.) SACHSSE.

Ubaldo Mussi, *Die aktiven Bestandteile der Dorstenia contrajerva.* Diese in Brasilien einheimische Pflanze gehört zur Familie der Moraceen und ist schon lange als Heilmittel bekannt. Vf. hat aus dem Rhizom der Pflanze zwei amorphe Substanzen dargestellt, die er *Cajapin* (Cayapia ist ein anderer Name für die Pflanze) und *Contrajervin* nennt, und von denen er einige Rkk. beschreibt. (L'Orosi **16**. 259—63. Aug. Florenz.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. P. Drofsbach, *Methode der bakteriologischen Wasseruntersuchung.* Die alte Methode, eine abgemessene Wassermenge auf Nährgelatine zu verteilen und nach 2—3 Tagen die entwickelten Bakterienkolonien zu zählen, ist für die Beurteilung von Genußwasser völlig unzulänglich, da sie keinen Aufschluß über die Menge der vorhandenen pathogenen Bacillen giebt. Es entwickeln sich unter diesen Verhältnissen zuerst besonders die Saprophyten u. Schimmelpilze u. überwuchern förmlich die anderen Arten. Wichtiger ist die Bestimmung der bei Bluttemperatur entwicklungsfähigen Keime, besonders der fakultativen Anaërobionten. Vf. untersuchte zu diesem Zwecke die Brauchbarkeit einiger Verbb. als Sauerstoff absorbierende Mittel und fand besonders das Chromoxydul als hierfür geeignet, aber nicht als solches, sondern in Form von Acetat. Man reduziert Chromchlorid mit Zn und HCl, bis die Lsg. rein blau erscheint, überschichtet dann mit dieser Lsg. im Exsikkator vorsichtig eine Schicht von konz. Natriumacetatlsg., setzt nun den Deckel auf und schüttelt kräftig um. In diesen Exsikkatoren gelangen auch die strengsten Anaërobionten zur Entwicklung. (Chem.-Ztg. **17**. 1483. 11/10.) MUHLERT.

Isidor Dreyfuss, *Das Vorkommen von Cellulose in Bacillen, Schimmel- und anderen Pilzen.* Das Vorkommen von Cellulose in Bakterien ist nach den bisherigen Unterss. überhaupt fraglich, während man bei den höheren Pilzen noch unsicher ist, ob die vorhandene Cellulose die gewöhnliche oder eine besondere Pilzcellulose ist. Der Weg, den Vf. zum Nachweis der Cellulose einschlug, war folgender: Die Objekte wurden zunächst mit den nötigen Extraktionsmitteln behandelt (verd. Säuren und Alkalien, A. und Ä.) und dann mit konz. Ätzkali auf 180° erhitzt. Bei dieser Behandlung bleibt, wie HOPPE-SEYLER (**88**. 1478) nachgewiesen hat, Cellulose vollständig unverändert, während alle übrigen Substanzen sich zers. Bleibt dann ein ungelöster Rest, der nach Lsg. in Schwefelsäure und Kochen der Lsg. Traubenzucker liefert, so ist der Nachweis von Cellulose sichergestellt.

Auf diese Weise wurde nachgewiesen, daſs eine Polyporusart echte Cellulose enthielt, und zwar gab dieselbe bei der Hydrolyse hauptsächlich Dextrose und daneben eine gewisse Menge von Pentakohlehydraten. Agaricus campestris gab eine Cellulose, die hauptsächlich aus dem Anhydrid der Dextrose bestand, die Prüfung auf Pentaglykosen durch Phloroglucinsalzsäure zeigte nur einem leichten rötlichen Schimmer. Auch Bacillus subtilis und Eiterbacillen enthalten echte Cellulose, u. zwar wiederum solche, die bei der Hydrolyse Dextrose liefert, also deren Anhydrid darstellt. In tuberkulösen Impfzellen konnte Vf. ebenfalls, in Bestätigung einer schon von ERNST FREUND gemachten Beobachtung, Cellulose nachweisen, die aber nicht auf die tuberkulösen Gewebe als solche, sondern auf die in denselben vorhandenen Bacillen zu beziehen ist. Auch Aspergillus glaucus enthält Cellulose. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 358—79. 27/9.) SACHSSE.

Wernicke, *Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis des Löffler'schen Diphtheriebacillus und zur Blutserumtherapie.* Hunde sind gegenüber dem Diphtheriebacillus aufserordentlich empfängliche Tiere. Durch Fütterung mit dem Fleisch eines immunisierten Schafes ist es möglich, bei Hunden einen gewissen Grad von Immunität zu erzeugen. Das immunisierende Prinzip scheint demnach auch in den Organen, ebenso wie im Blutserum enthalten zu sein. Der antitoxische Stoff kann also auch vom Verdauungskanal aus, ohne einer Alteration durch die Verdauungssäfte zu unterliegen, aufgenommen werden. Der auf diese Art durch die Fütterung erzeugte Grad der Immunität ist zwar nur ein geringer, er ist aber um so gröſser, je mehr immunisierende Substanz im Verhältnis zum Körpergewicht einverleibt worden ist. Durch Verfütterung von Organen eines an Diphtheriegift verendeten Schafes wird bei einem Hunde ein ziemlich erheblicher Grad von Diphtherieimmunität erzeugt. Es ist das im Körper des verstorbenen Tieres vorhandene Gift, welches vom Magendarmkanal aus immunisierend wirkt.

Das unveränderte Gift mehrere Monate alter Diphtheriebouillonkulturen, in nur krankmachenden Dosen beigebracht, ist im stande, Meerschweinchen gegen spätere, sonst sicher tödliche Diphtherieinfektionen zu schützen. Die Diphtheriebacillen ferner gehen im Körper von hochgradig immunen Hunden, auch in den allergröſsten Mengen den Tieren subkutan beigebracht, innerhalb einiger (3—4) Tage völlig zu Grunde und erleiden schon bald nach der Injektion an ihren vitalen Funktionen Einbuſse. Im Körper nicht oder nur in geringem Grade immunisierter Hunde bleiben sie mehrere Wochen lang am Leben. Schlieſslich berichtet Vf. noch über Heilversuche mit Hundeheilserum bei diphtheriekranken Kindern, auf welche jenes anscheinend günstig einwirkte. (Arch. Hyg. **18**. 192—250. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

C. de Man, *Über die Einwirkung von hohen Temperaturen auf Tuberkelbacillen.* Tuberkelbacillen werden bei 55° nach 4 Stunden, bei 60° nach 1 Stunde, bei 65° nach $^1/_4$ Stunde, bei 70° nach 10 Minuten, bei 80° nach 5 Min., bei 90° nach 2 Min. u. bei 95° nach 1 Minute getötet. Eine Wärme von 55° C., welche 4 Stdn. eingewirkt

hat, schwächt die Bacillen in ihrer Virulenz. Für praktische Verhältnisse kommen die Hitzegrade zwischen 60—70° in Betracht und besonders bei der *Konservierung der Milch.* Das Pasteurisieren der Milch in solchen Apparaten, in denen die angewendete erhöhte Temperatur nur kurze Zeit einwirkt, wird in der Milch anwesende Tuberkelbacillen nicht vernichten; dies würde nur dann der Fall sein, wenn hierbei die Temperatur über 95° steigt, was in Wirklichkeit niemals geschieht. Will man daher bei dem Gebrauche von pasteurisierter Milch Sicherheit haben, daſs sie frei von Tuberkelbacillen ist, so wird man solche Pasteurisierapparate anzuwenden haben, in welchen 60—80° C., 1 bezw. $^1/_4$ Stunde einwirken. Solange man keine einfachen Mittel zur Kontrolle des Pasteurisierens besitzt, dürfte, speziell für die Zwecke der Kinderernährung, die sterilisierte Milch nur zu empfehlen sein. (Arch. Hyg. 134—79. Hyg. Inst. Amsterdam.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

G. Nilson, *Zur Kenntnis der Kohlehydrate der Flechten.* Vf. hat die Cetraria islandica und nivalis und Cladonia rhangiferina untersucht. Diese enthalten die galaktosebildende Substanz, denn das wss. Extrakt giebt nach der Inversion mit Phenylhydrazin Galaktosazon u. bei der Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure. Das Lichenin giebt nicht Schleim, aber nach Inversion Dextrosazon. Das Lichenin wird nicht von Salzsäure, Speichel oder Pankreas digeriert, warum es keinen Nährwert zu besitzen scheint; es ist schwer zu erklären, wie die Renntiere die Kohlehydrate der Flechten verwerten. Die Prüfungen auf Lävulose mit Resorcin und auf Pentosen mit Phloroglucin geben ein negatives Resultat. (Verh. der med. Ges. zu Upsala 1893. 13/10.) PALMAER.

E. Stadelmann, *Das Vorkommen von Gallensäuren, Hippursäure und Benzoësäure in den Nebennieren.* An der Hand neuerer und schärferer Methoden hat Vf. die Angaben früherer Forscher über die Anwesenheit der genannten Säuren in den Nebennieren einer Prüfung unterzogen und ist zu dem Resultat gekommen, daſs die Nebennieren weder Gallensäure, noch Benzoësäure, noch Hippursäure enthalten. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 380—96. 27/9.) SACHSE.

Carl Th. Mörner, *Die Proteïnsubstanzen in den lichtbrechenden Medien des Auges.* Die Hornhaut. Die Hornhaut läſst sich leicht in drei anatomisch scharf getrennte Teile zerlegen, nämlich in das Epithellager, die Grundsubstanz und eine dünne, glasklare Haut, die DESCEMET'sche Haut. Nach von MORODEWSKY besteht die Grundsubstanz aus Collagen und einer mucinartigen Substanz. Vf. findet diese Ansicht bestätigt und bezeichnet die mucinartige Substanz als Corneamukoid. Dieselbe wurde mit sehr verd. Alkali aus der Grundsubstanz ausgezogen und dann mit Essigsäure wieder ausgefällt. Die Zus. des Corneamukoids, das, wie der Name andeutet, zu den echten Mucinstoffen nicht gerechnet werden kann, ist folgende:

C 50,16, H 6,97 N 12,79 S 2,07, O 28,01.

Mit den bisher näher untersuchten Mukoiden, Pseudomucin aus Ovarialflüssigkeiten, Chondromukoid im Knorpel, der Mukoidsubstanz in gewissen Ascitesflüssigkeiten und dem unten zu erwähnenden Glaskörpermukoid, ist das Corneamukoid nicht identisch. Dasselbe übertrifft alle diese Substanzen durch seinen Schwefelreichtum und muſs daher für einen der Hornhautgrundsubstanz charakteristischen Bestandteil gehalten werden.

Das *Collagen* der Grundsubstanz bleibt nach dem Ausziehen des Corneamukoids zurück und stimmt in jeder Beziehung mit dem überein, was man bereits von Gelatine anderen Ursprungs kennt. Der N-Gehalt wurde zu 16,95%, der S-Gehalt zu 0,

gefunden. Das fragliche Glutin enthält somit beträchtlich weniger Schwefel, als man sonst in den Lehrbüchern dafür angegeben findet. Die Grundsubstanz besteht aus 17,8—18,8% Corneamukoid und aus 81,2—82,2% Collagen.

In dem Epithellager der Hornhaut konnte Vf. zwei Globulinsubstanzen nachweisen. Die eine, wahrscheinlich identisch mit Paraglobulin, ist reichlich vorhanden, die andere kommt nur in äufserst geringer Menge vor. Die DESCEMET'sche Haut hat mit der Kapselmembran der Linse eine so unverkennbare Ähnlichkeit, dafs sie am besten gemeinsam behandelt werden.

Die Glasmembranen der lichtbrechenden Medien. Die Unters. stellte fest, dafs die DESCEMET'sche Haut und die Linsenkapsel von Substanzen gebildet werden, die, wenn auch nicht vollkommen identisch, doch von so übereinstimmender Natur sind, dafs sie für sehr nahestehende Glieder ein und derselben Substanzgruppe gehalten werden müssen. Jedoch läfst sich diese Substanzgruppe nicht unter die früher bekannten Proteïngruppen einordnen, und Vf. schlägt daher die Bezeichnung *tierisches Membranin* vor. Das Membranin ist bei gewöhnlicher Temperatur in W., Salzlagg., verd. Säuren und Alkalien unl., l. sich dagegen bei höherer Temperatur darin auf. Von konzentrierteren Säuren und Alkalien wird es schon bei Zimmertemperatur angegriffen. Pepsin und Salzsäure, sowie alkal. Trypsinlsg. können bei geeigneter Temperatur das Membranin in Lsg. bringen. Als Mittelwert für das Membranin der Linsenkapsel wurde 14,10% N und 0,83% S, und für das Membranin der DESCEMET'schen Haut 14,77% N und 0,9% S gefunden. Die Membraninsubstanzen scheinen eine Mittelstellung zwischen den Mucinarten und dem Elastin einzunehmen, wobei das Linsenkapselmembranin durch seine gröfsere Löslichkeit und den geringeren N-Gehalt sich mehr der Mucingruppe, das Membranin der DESCEMET'schen Haut sich mehr dem Elastin anschliefst.

Der Glaskörper. Derselbe besteht aus einer klaren Fl. (Glasflüssigkeit), die in ein Fachgerüst subtiler Häutchen eingeschlossen ist. Die Fl. und die Membranen müssen getrennt behandelt werden. Die Glasflüssigkeit enthält ebenfalls eine mucinartige Substanz, die zum Unterschiede von anderen Mukoidsubstanzen *Hyalomukoid* genannt wird. Das Hyalomukoid enthält im Mittel 12,27% N und 1,19% S. Es unterscheidet sich somit von seinem einzigen Verwandten in den lichtbrechenden Medien, dem Corneamukoid durch seinen geringeren Schwefelgehalt. Die Menge des Hyalomukoids in der Glasflüssigkeit übersteigt nicht 0,1%, nimmt man dazu noch ungefähr 0,1% Einweifs, so erhält man als ungefähren Ausdruck für den ganzen Proteïngehalt der Glasflüssigkeit 0,2%, woraus folgt, dafs diese Fl. die an Proteïnstoffen ärmste von allen normalen Gewebeflüssigkeiten des Körpers ist, ausgenommen das Kammerwasser.

Die Häute des Glaskörpers. Das Vorhandensein solcher Häute im Inneren des Glaskörpers, das von manchen Seiten geleugnet wird, läfst sich, wie Vf. zeigt, in sehr einfacher Weise nachweisen. Die Häute bestehen aus Collagen. Mit den übrigen feinen Häuten der lichtbrechenden Medien, der DESCEMET'schen Haut und der Linsenkapsel haben die hautartigen Bildungen des Glaskörpers von chemischem Standpunkte aus somit nichts gemein, sondern können mit mehr Grund zu den typischen Bindegewebsbildungen gestellt werden.

Das Kammerwasser hat Ähnlichkeit mit der Glasflüssigkeit in bezug auf hohen Wassergehalt und Armut an Proteïnstoffen. Eine eigene Unters. hat Vf. in dieser Beziehung nicht vorgenommen, er beschränkt sich auf Mitteilung älterer Unterss. über das Kammerwasser. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 213—56. 27/9. Upsala.)

SACHSSE.

S. Gabriel, *Die Mineralstoffe der Knochen und Zähne.* Den Fluorgehalt der Knochen und Zähne hat man entweder nach der einen oder anderen Methode direkt

oder indirekt aus dem Defizit zu bestimmen versucht, das nach Bestimmung aller übrigen Bestandteile bei allen Knochenanalysen sich ergiebt. Auf diesen Wegen hat man zum Teil viel zu hohe Resultate gefunden. Vf. weist nach, dafs die Knochen und Zähne höchstwahrscheinlich etwas Fluor enthalten, dafs die Menge dieses Stoffes indes sehr geringfügig ist und in der Regel zwischen 0 und 0,05% schwankt. Nur selten wird 0,1% erreicht. Aufser dem Fluor mufs also in den Knochen noch ein anderer Stoff vorkommen, der sich im gewöhnlichen Gange der Analyse der Bestimmung entzieht und daher das erwähnte Defizit veranlafst.

Die übliche Methode, die Analyse der Knochen an der Asche, d. h. dem Glührückstande, auszuführen, hat ihre Nachteile, da durch diese gewaltsame Operation Veränderungen bewirkt werden können. Vf. hat dagegen in dem Glycerin ein Mittel gefunden, das im stande ist, den Knochen in der Hitze sämtliche organische Substanz zu entziehen. Zur Extraktion der letzten Spuren von Leim ist allerdings geraume Zeit erforderlich, man kann aber die Operation etwas abkürzen, wenn man dem Glycerin etwas Kalilauge zusetzt. Man erhält mit dieser Glycerinkalilauge aus den Knochen ein weifses, bisweilen etwas gelbliches Pulver, das beim Glühen keinerlei Bräunung zeigt und die Struktur der Knochen getreu wiedergiebt. Vf. weist nach, dafs diese „Glycerinasche" die Gesamtheit der in den Knochen enthaltenen Mineralstoffe unverändert zum Ausdruck bringt. Die Glycerinasche enthält W., das erst zwischen 300—350° ausgetrieben wird und die Funktionen des Krystallwassers hat. Dieses W. kann nicht aus dem Glühverluste, sondern mufs direkt durch Auffangen im $CaCl_2$-Rohre bestimmt werden, weil bei dem Glühen, selbst bei relativ niedriger Temperatur CO_2 entweicht. Diese Beobachtung zeigt, dafs die CO_2 nicht in der Form von Ca- oder Mg-Carbonat, sondern als Phosphatcarbonat vorhanden ist, welches die CO_2 viel leichter verliert als Ca-Carbonat. Von sonstigen bemerkenswerten Bestandteilen waren in der Glycerinasche Chlor, Kali u. Natron aufzufinden. Im Gegensatze zu den übrigen Geweben des Tierkörpers enthalten die Knochen und Zähne weit mehr Natron als Kali. Die folgende Tabelle giebt nun einige Resultate:

	Rinderzähne	Rinderzähne		Menschenknochen	Rinderknochen	Gänseknochen
		Zahnschmelz	Zahnbein			
CaO . . .	50,76	51,95	50,36	51,31	51,28	51,01
MgO . . .	1,52	0,53	1,83	0,77	1,05	1,27
K_2O . . .	0,20	0,20	0,14	0,32	0,18	0,19
Na_2O . . .	1,16	1,10	0,80	1,04	1,09	1,11
H_2O . . .	2,21	1,80	2,90	2,46	2,33	3,05
P_2O_5 . . .	38,88	39,70	38,60	36,65	37,46	38,19
CO_2 . . .	4,09	3,23	3,97	5,86	5,06	4,11
Cl . . .	0,05	0,21	0,03	0,01	0,04	0,06
	98,87	98,75	98,63	98,43	98,49	98,99

Vf. macht darauf aufmerksam, dafs Kalk u. Magnesia einerseits, Phosphorsäure und Kohlensäure andererseits in einem gewissen Kompensationsverhältnis zu einander stehen. Je höher der Kalk-, bezw. der Phosphorsäuregehalt, um so geringer der Magnesia-, bezw. Kohlensäuregehalt. Beide Basen und beide Säuren ergänzen sich zu einer konstanten Gröfse. Die Menge des Chlors ist stets sehr gering, die einzige Ausnahme bildet der Schmelz.

Um nun ein anschauliches Bild über die Verteilung von Säuren und Basen zu erhalten, dividiert Vf. die in der obigen Tabelle enthaltenen Prozentzahlen durch das Äquivalentgewicht der betreffenden Stoffe und findet auf diese Weise, dafs in den Knochen auf 19 Äquivalente Base 18 Äquivalente Säure kommen. Entweder ent-

halten also die Knochen nur ein einziges, sehr schwach basisches Phosphat oder ein Gemisch, bezw. lose Verb. von neutralem und basischem Phosphat. Unter diesen Verhältnissen war es wichtig, das Verhalten der Glycerinaschen gegen Ammoniumcitrat kennen zu lernen, das bekanntlich wasserhaltige, saure und basische Calciumphosphate löst, die Tricalciumphosphate nicht löst. Quantitative Verss. ergaben, daſs die reichliche Hälfte des Knochenphosphats citratlöslich ist, was mit der Anschauung im Einklang steht, daſs das Knochenphosphat ein Gemisch eines neutralen und basischen Phosphats ist und gleichzeitig für die Bedeutung des Knochenmehles als Düngemittel von Wichtigkeit ist.

Die in der Tabelle oben gegebenen Analysen zeigen sämtlich das schon früher erwähnte Defizit. Dasselbe Defizit trat aber auch auf, als Vf. aus einer Lsg. von Doppelspat in wenig überschüssiger Salzsäure durch Natriumphosphat u. Ammoniak Tricalciumphosphat fällte und dieses dann analysierte. Hieraus schloſs Vf. auf die Anwesenheit von W., das so fest gebunden sein muſste, daſs es auch bei starkem und anhaltendem Erhitzen nicht entweicht (ähnlich wie das W. z. B. im Ätzkali). Zur Prüfung dieser Vermutung wurde das gefällte Calciumphosphat nach starkem Glühen bis zur Gewichtskonstanz mit reiner, wasserfreier Kieselsäure gemischt und nochmals stark geglüht. Hierbei erfolgte nun abermals ein Gewichtsverlust, der nach Lage der Umstände nur auf W. bezogen werden konnte, und der 1,09% betrug. Damit war nun das Defizit gedeckt, u. die Zusammensetzung des vom Vf. gefällten Calciumphosphats findet ihren einfachsten Ausdruck in der Formel $Ca_3(PO_4)_2 + Ca_5HP_3O_{13} + 2H_2O$.

Damit war nun auch der Schlüssel zur Erklärung des Defizits in den Knochenaschen gegeben. Wenn man die Glycerin- oder Glühasche derselben zunächst durch Erhitzen auf Weiſsglut von CO_2 und Krystallwasser befreit und dann mit wasserfreier SiO_2 glüht, so erleidet sie einen Gewichtsverlust, der das früher beobachtete Defizit deckt, und der auf entweichendes Konstitutionswasser bezogen werden muſs. In der folgenden Tabelle sind diese Glühverluste und die Analysensummen der vorigen Tabelle angeführt:

98,87	98,75	98,63	98,43	98,49	98,99
1,27	1,17	1,25	1,32	1,37	1,07
100,14	99,92	99,88	99,75	99,86	100,06

Die für das Calciumphosphat angegebene Formel $Ca_3(PO_4)_2 + Ca_5H.P_3O_{13} + 2H_2O$ läſst sich auch auf die Knochen übertragen, nur hat man im Auge zu behalten, daſs in den Knochen 2—3% CaO durch äquivalente Mengen von MgO, K_2O und Na_2O und 3—4% P_2O_5 durch CO_2, Cl u. F vertreten sind. Aufserdem ist die Menge des Krystallwassers auf 1 Mol. zu reduzieren. Der individuelle Charakter einer Knochenasche wird dadurch bestimmt, daſs der substituierte Anteil bald etwas gröſser, bald etwas geringer ist, jedoch so, daſs sich die Schwankungen stets innerhalb sehr enger Grenzen bewegen.

Vf. macht noch zum Schlusse auf eine beim Glühen der Knochen auftretende eigentümliche Rotfärbung aufmerksam, die sich durch das Vorhandensein seltener Erden erklären lieſse. Cossa hat bereits Cer in der Knochenasche nachgewiesen, indes ist die Erscheinung trotzdem noch nicht ganz aufgeklärt, und Vf. behält sich daher besondere Verss. vor. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 257—303. 27/9. Breslau. Tierchem. Inst.) Sachsse.

J. Horbaczewski, *Analysen zweier seltener Harnsteine.* Der erste dieser Steine hatte folgende Zus.:

Wasser	2,5%
Anorganische Stoffe	0,8 „

Organische Stoffe, in Ä. unl. . . . 11,7%
Organische Stoffe, in Ä. lösl. . . . 85,0 „

$^6/_{10}$ der in Ä. l. organischen Stoffe bestand aus freien Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure und wahrscheinlich auch Myristinsäure), $^4/_{10}$ aus Fetten, Cholesterin war nur in Spuren vorhanden. Ein zweiter Stein bestand aus:

Wasser	3,76
Anorganische Stoffe	0,55
Cholesterin	95,87
Organische Stoffe, in Ä. unl.	0,15

(Ztschr. physiol. Chem. **18**. 334—40. 27/9.) SACHSE.

M. Rubner, *Die Quelle der tierischen Wärme.* Nach einer längeren historischen Einleitung beschreibt Vf. ein von ihm konstruiertes Tierkalorimeter, welches die Messung der von einem Tiere gelieferten Wärme gestattet, unter der Voraussetzung, daſs das zu untersuchende Tier in absoluter Ruhe verharrt und keine äuſsere Arbeit leistet. Mit diesem Apparate sollte verglichen werden, ob die in einem Tiere verbrannten Stoffe ebensoviel Wärmeinhalt besitzen, als von seiten des Tieres Wärme nach auſsen abgegeben wird. Zur Erreichung dieses Zweckes muſste gleichzeitig die Stoffzersetzung, die man allein aus der N- und CO_2-Ausscheidung entnehmen kann, genau verfolgt werden, und zwar bezogen sich die näher verfolgten Zersetzungsvorgänge auf den Hunger, auf Fettzufuhr, Fett- und Fleischzufuhr und auf reine Fleischzufuhr. Die folgende Tabelle zeigt nun, in wie vollkommener Weise die vom Vf. ausgearbeitete Methode zum Ziele geführt hat. Dieselbe giebt an, wieviel Calorien das Versuchstier in der Versuchszeit, nach der N- und CO_2-Ausscheidung berechnet, geben muſste, und wieviel in dem Tierkalorimeter direkt gefunden wurde:

Zufuhr	Zahl der Tage	Summe der berechneten Wärme	Summe der direkt bestimmten Wärme	Prozentdifferenz	Prozentdifferenz im Mittel
Hunger . . .	5	1296,3	1305.2	+0,69	−1.2
	2	1091,2	1056,6	−3,15	
Fett	5	1510,1	1495,3	−0,97	−0.9
Fleisch u. Fett	8	2492,4	2488,0	−0,17	−0.4
	12	3985,4	3958,4	−0,68	
Fleisch . . .	6	2249,8	2276,9	+1,20	+0.43
	7	4780,8	4769,3	−0,24	

Im Gesamtdurchschnitte aller Verss. von 45 Tagen sind nach der kalorimetrischen Methode nur 0,47% weniger an Wärme gefunden, als nach der Berechnung der Verbrennungswärme der zersetzten Körper- und Nahrungsstoffe. Was der Nahrungsstoff an Energievorrat zur Zers. in den Körper hineinbringt, das schickt der Körper in genau gemessenen Quantitäten nach auſsen. Vf. zeigt zuletzt, wie man den Tierkörper selbst als Kalorimeter benutzen kann. (Z. Biolog. **30**. 73—142. 13/10.) SACHSE.

Medizinische Chemie.

P. C. Plugge, *Die toxische Wirkung von Hypaphorin.* Dieses von GRESHOFF isolierte Alkaloid kommt in Hypaphorus subumbrans, einem zu den Papilionaceen gehörigen hohen Baume vor, der auf Java wächst. Bei den Verss. des Vfs. an Kaninchen, Meerschweinchen, Mäusen, Tauben, Fröschen und Fischen erwies sich das

Hypaphorin nur für Frösche als bedeutendes Gift. Die Wirkung besteht da in anfänglicher Unregelmäfsigkeit und Beschleunigung der Respiration und in einer sehr bedeutenden Steigerung der Erregbarkeit der Reflexganglien im Rückenmark, wodurch, wie bei Strychnin, auf jeden von aufsen ausgeübten Reiz ein heftiger Tetanus verursacht wird. Von der Strychninvergiftung ist die mit Hypaphorin dadurch verschieden, dafs die Krämpfe bei Strychnin schon nach wenigen Sekunden oder Minuten, bei Hypaphorin erst nach vielen Stunden eintreten. Aufserdem ist die Dosis toxica sowie der Unterschied zwischen Dosis toxica und letalis bei Hypaphorin viel gröfser als bei Strychnin, das allerdings in grofser Dose auch qualitativ verschieden, nämlich lähmend auf Frösche wirkt. Durch das späte Eintreten des Tetanus erinnert das Hypaphorin auch an die Wirkung des Morphins auf Frösche, ohne dafs in anderen Punkten eine Übereinstimmung sich beobachten liefse. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **32**. 313—20. 12/9.) SACHSSE.

F. Raehlmann, *Scopolaminum hydrobromicum, ein neues Mydriaticum und seine Anwendung in der opthalmologischen Praxis.* Das Scopolaminbromid verhält sich in der Stärke der mydriatischen Wirkung ähnlich, wie Hyoscin, jedoch zeigt jenes nicht die unangenehmen Nachwirkungen und Nebenerscheinungen, welche Vf. beim Hyoscin festgestellt hat. Vielfach zeigte sich das Scopolaminpräparat auch dem Atropin gleichwertig, in gewissen Fällen diesem sogar überlegen. So z. B. konnte bei seinem Gebrauche keine Störung des Appetites konstatiert werden. In Fällen beginnender Atropinvergiftung oder bei Idiosynkrasie gegen Atropin leistet das Scopolamin vortreffliche Dienste, indem es ersteres in der lokalen Wirkung mehr als ersetzt, die Allgemeinerscheinungen aber gänzlich abschneidet. Ebenso steht es in seiner schmerzstillenden und antiphlogistischen Wirkung nicht hinter dem Atropin zurück; bei Entzündungszuständen, namentlich Iritis, erscheint es als unentbehrlich. Das Scopolamin. hydrobrom. wirkt etwa fünfmal so stark wie Atropin; anzuwenden ist es in Lsgg. von 1—2‰, die einer 0,5—1%igen Lsg. von Atropin entsprechen, am besten in refracta dosi 6—7 Tropfen pro Tag verteilt oder innerhalb $1^1/_2$ Stunde etwa alle 15 Minuten appliziert. (Klin. Monatsblätter für Augenheilk. 1893. Febr. Sep. MERCK. Nr. 72.) PROSKAUER.

Chr. Gram, *Versuche mit einem neuen Diuretinpräparate (Theobrominlithium, Lithium salicylicum Merck).* Dieses neue Präparat wird viel leichter resorbiert, als das gewöhnliche Diuretin (**90**. II. 589), und die therapeutischen Effekte werden mit kleineren Dosen (3—4 g) ebenso oder vielleicht noch besser, als mit Diuretin (6 g) erhalten; man bewirkt also dasselbe mit einer Kostenersparnis von ca. 20%. Weil einige Patienten eine Abneigung gegen Salicylsäure und deren Präparate haben, so hat Vf. als guten Ersatz dafür das Theobrominlithium-Lithium benzoicum MERCK gefunden. Das Lithiumdiuretin hat ebensowenig wie das Diuretin direkte Wirkung auf das Herz, aber wie bei diesem wird die Aktion oft regelmäfsiger u. der Puls kräftiger, indem die Herzarbeit durch die Aufhebung der Ödeme und Stasen sehr erleichtert wird. Oft beobachtet man vorzügliche Wirkung von einer Kombination von Lithiumdiuretin (bezw. Diuretin) und Digitalis. MERCK verkauft das Präparat unter dem Namen „*Uropherin*“. (Sep. MERCK Nr. 86. Darmstadt.) PROSKAUER.

Heinrich Embden, *Alkaptonurie.* Seitdem WOLKOW und BAUMANN (**91**. I. 981) das Auftreten von Homogentisinsäure und deren Bildung aus Tyrosin als das Wesen der Alkaptonurie nachgewiesen haben, ist die Frage nach dem Orte der Alkaptonbildung von Interesse geworden. WOLKOW und BAUMANN glauben, dafs es sich bei der Alkaptonurie um eine abnorme, durch Mikroorganismen vermittelte, im Darmkanal sich abspielende Umwandlung des Tyrosins handle, und es mufste demnach geprüft werden, ob durch Mafsnahmen, die erfahrungsmäfsig die Gärungs- und Fäulnisprozesse im Darmkanal herabsetzen, die Menge der ausgeschiedenen Homogen-

tisinsäure herabgesetzt wurde. Als Vorfrage wurde dabei behandelt, ob auch bei der Patientin des Vfs. (vgl. **92.** II. 800) das Tyrosin als Muttersubstanz der Homogentisinsäure anzusehen sei, oder ob es durch andere ähnlich konstituierte aromatische Körper vertreten werden könne. Die natürliche Ergänzung hierzu bildeten Vers., bei welchen normalen Menschen Homogentisinsäure einverleibt wurde, und endlich schien es wünschenswert, den Harn eines Hundes bei subkutaner Injektion der Säure zu untersuchen.

Nach Zufuhr von Tyrosin stieg auch im Harne von Vfs. Patientin die Homogentisinsäureausscheidung ganz beträchtlich, wenn auch nicht so beträchtlich, wie bei den Verss. von WOLKOW und BAUMANN. Dagegen wurde die Alkaptonausscheidung durch die Zufuhr von Phenylessigsäure und Phenylamidoessigsäure in keiner Weise beeinflufst. Durch Mittel, welche die Fäulnis- und Gärungsprozesse im Darme beschränken (Terpentinöl, Kefir) kann man die Alkaptonausscheidung nicht herabsetzen, woraus natürlich noch nichts gegen die Entstehung der Homogentisinsäure im Darme durch Fäulnis überhaupt geschlossen werden darf. Auch die Darreichung eines Abführmittels (Ricinusöl) ergab insofern kein Resultat, als die Menge der Homogentisinsäure im Harn sich dadurch nicht vermindert zeigte. Die Fäces waren nach Darreichung von Ricinusöl frei von Homogentisinsäure, so dafs die Absicht, die Entstehung dieser Säure im Darme ad oculos zu demonstrieren, vereitelt wurde. Homogentisinsäure, die der Patientin per os einverleibt wurde, erschien zu 75% im Harne wieder, der Rest schien, wie die Ätherschwefelsäurebestimmung ergab, nicht durch die Darmfäulnis, sondern durch die Oxydationsprozesse in den Geweben zerstört worden zu sein.

Auffallend war der abnorm geringe Gehalt des Harns der Patientin an Harnsäure, auch der normale Harn (des Vfs.) zeigte nach Einnahme von Homogentisinsäure ein eigentümliches Verhalten bezüglich der Harnsäure, für das eine Erklärung einstweilen nicht zu geben ist. Nach BAUMANN und WOLKOW wird die in den Darm von Hunden eingeführte Homogentisinsäure gröfstenteils in Toluhydrochinon und CO_2 gespalten. Bringt man dem Hunde die Säure subkutan bei, so erscheint dieselbe sehr bald in geringen Mengen im Harne, wobei gleichzeitig die Ausscheidung von Ätherschwefelsäuren etwas gesteigert ist, indes lange nicht genug, um einer der verschwundenen Säure entsprechenden Toluhydrochinonmenge äquivalent zu sein. Man mufs also annehmen, dafs eine gewisse Menge Homogentisinsäure in den Geweben zerstört worden ist. Die Spaltung der Homogentisinsäure in Toluhydrochinon und CO_2 scheint also, wie WOLKOW und BAUMANN annehmen, im wesentlichen in Rechnung von Darmfäulnis zu setzen sein. (Ztschr. physiol. Chem. **18.** 304—34. Freiburg. Lab. v. BAUMANN.) SACHSE.

Richard May, *Der Stoffwechsel im Fieber.* Die Kalorienproduktion ist im Fieber gesteigert. Diese Steigerung beruht auf einer Mehrzersetzung von Eiweifs. Der Eiweifszerfall im Fieber kann durch Zufuhr von Kohlehydraten vermindert werden. Das Glykogen schwindet im Fieber rascher als bei normaler Temperatur. Das Verhältnis von N : C im Harne wird im Fieber geändert, der Fieberharn ist C-reicher. Die Vermehrung der Eiweifszersetzung im Fieber ist in der Hauptsache bedingt durch vermehrten Bedarf des fiebernden Organismus an Kohlehydraten. Die Degeneration der Zellen im Fieber ist an der vermehrten N-Ausscheidung im Harne jedenfalls nur unwesentlich beteiligt. (Z. Biolog. **30.** 1—72. 13/10. München. Physiol. Institut.) SACHSE.

B. Gosio, *Beitrag zur Ätiologie der Pellagra.* Man versteht unter Pellagra eine eigentümliche in Oberitalien vorkommende Hautkrankheit, von der nur Landbewohner befallen werden. Dieselbe rührt wahrscheinlich von einem Pilz her, der auf den Maispflanzen vorkommt, in die Haut der Landleute eindringt und die Krankheit hervorruft. Vf. hat nun untersucht, welche Veränderungen im Mais durch Bein-

kulturen von Penicillium glaucum hervorgebracht werden. Dabei wurde eine Anzahl von nicht näher bestimmten aromatischen Körpern erhalten (Vf. spricht allgemein von Phenolen), die aus den Kohlehydraten des Mais entstehen. Wenn diese Stoffwechselprodukte des Penicilliums mit der Entstehung der Pellagra in Zusammenhange stehen, so mufs eine solche Vergiftung auch mit anderen kohlehydrathaltigen Nahrungsmitteln eintreten können, und daraus würden sich die seltenen Fälle von Pellagra erklären, bei denen Mais die Ursache nicht sein konnte. Indes hat der Mais als Pellagraerzeuger immer eine besondere Bedeutung wegen der grofsen Schnelligkeit, mit der sich zum Unterschiede von anderen Cerealien, Pencillium glaucum auf ihm entwickeln kann. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 136—40. 31/8. Rom.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Anton Oertl, *Ein Beitrag zur Safranfälschung.* Echter Safran war mit Crocusnarben verfälscht, die man mit einem Mineralpulver beschwert und mit einem in W. löslichen roten Azofarbstoff gefärbt hatte. (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 337. Wien.) HEFELMANN.

Fälschungen *in Belgien.* Vor dem Berufungsgericht in Brüssel hat sich eine interessante Verhandlung über Butterfälschung abgespielt, bei der seitens der Verteidigung und der Staatsanwaltschaft sechs Sachverständige zugezogen worden waren. Ein Butterhändler war in erster Instanz für schuldig erklärt worden, verfälschte Butter an die Hospitäler von Brüssel und Gand geliefert zu haben. Der Gerichtschemiker W. hatte von 20 untersuchten Butterproben 7 für normal, 3 als verdächtig und 10 für erheblich mit Margarine verfälscht erklärt. Diesem Gutachten schlossen sich zwei weitere Experten Dp. und B. an. Alle drei Gutachter betonten, dafs Anomalien bei Butter von einer einzelnen Kuh oder Kühen aus einzelnen Ställen recht wohl vorkommen könnten, dafs aber im vorliegenden Falle, wo sehr grofse Mengen Butter geliefert worden seien (aus einer Molkerei? D. Ref.), infolge der verschiedenen Provenienz der Butter jede Probe eine mittlere Zus. hätte aufweisen müssen. Die Unters. erstreckte sich nicht auf einen einzelnen Punkt, wie etwa die nichtflüchtigen Fettsäuren, sondern auch auf die flüchtigen Fettsäuren, die D. des Butterfettes, das oleorefraktometrische Verhalten u. auf die mikroskopische Prüfung. Bei sechs Proben wurden von W. die HEHNER'schen Zahlen: 90,16—90,26—90,34 bis 90,38—90,52—90,98 ermittelt, welche bei normaler Butter weder von vorgenannten Experten, noch von den Sachverständigen der Verteidigung, J. und Dw., jemals beobachtet worden waren. W. betonte ausdrücklich, dafs er nur dann eine Probe als verfälscht beanstandet habe, wenn sich bei jeder der angewandten Prüfungsverff. Anomalien herausgestellt hätten. Zwei von zwei Chemikern im Oktober 1891 angestellte Unterss. von Butterproben desselben Lieferanten führten ebenfalls zur Beanstandung. Endlich hob W. noch hervor, dafs die von 1891—1892 an die Hospitäler Brüssels gelieferte holländische Butter niemals Anomalien gezeigt habe, auch an dem Tage nicht, wo ihm die von dem Beklagten gelieferten Butterproben zur Unters. übergeben worden seien. Auf Grund dieser Gutachten wurde Beklagter zu 1 Monat Gefängnis, zu 1000 Frcs. Geldstrafe und zu den Kosten des Verfahrens, 830 Frcs., verurteilt. (Rev. intern. falsific. **7**. 19—20.) HEFELMANN.

Schaffer, *Fälschungen in der Schweiz.* (Schlufs von 872.) *Bier.* Eigentliche Fälschungen wurden bei Bieren aus dem Kanton Bern nicht beobachtet, nur hefetrübes und zu junges Bier kam vor. Die Zahl der Bierdruckapparate vermindert sich zusehends. — *Spirituosen* sollen in dem Kanton Bern mindestens 45 Volumprozente A. enthalten, es wurden jedoch auch solche mit 36 u. 37 Volumprozenten A.

verkauft. In Façon-Kognak und desgleichen Rum fanden sich unschädliche Spuren Cu vor. — *Safran* war häufig verfälscht mit Sandelholz, Schwerspat und 50—[illegible]% Calendula. — *Seifenpulver*, Gemische von Seife mit Na_2CO_3 wurden zu abnorm hohem Preise verkauft und enthielten nur 12—24% trockene Seife. — *Petroleum* gab zu Beanstandungen keinen Anlafs. (Rev. intern. falsific. **7**. 20—22. Bern. Kantons-Labor.) HEPELMANN.

Max de Nansouty, *Fälschung von Zimmt.* Annamitische Zimtexporteure verfälschen Zimmt in grofsem Mafsstabe mit wertlosen fremden Rinden, denen sie durch Eintauchen in eine Abkochung von echtem Zimmt den Geschmack u. Geruch des letzteren verleihen. (Rev. intern. falsific. **7**. 22.) HEPELMANN.

H. W. Wilney, *Butterfälschung in England.* Unter dem Namen: *Gold Edge Butter compound* kommt ein Präparat in den Handel, das aus 70% Na_2SO_4 und 30% Pepsin besteht. Setzt man von diesem Gemisch eine geringe Menge zu Rahm oder Butter bei einer unter dem F. der Butter liegenden Temperatur hinzu, so erhält man eine Butter, die beinahe 50% Wasser aufnimmt. (Rev. intern. falsific. **7**. 23.) HEPELMANN.

Bier *und Obstwein und deren hygienische Eigenschaften und Verfälschungen.* *Bier.* Gerstenmalz wird in französischen Brauereien zum Teil durch Malzkeime und öfter durch Glykose und Glycerin ersetzt. — Nach CATILLON beträgt die Menge des zugesetzten Glycerins zuweilen $^1/_2$, selbst 1 l pro Hektoliter. Bei letzterer Menge erscheint das Glycerin schon als bedenklich, wenn man erwägt, dafs Bier in grofsen Mengen getrunken wird. — Nach GIRARD werden als Hopfensurrogate folgende Bitterstoffe angewendet: Pikrinsäure, Ochsengalle, Aloë, Quassia amara, Menyanthes, Absinth, Koloquinten, Enzian, Weide und Weidenbitter, Kockelakörner, Kümmel, Cubeben, Piment, Eichenrinde, Distel, Centaurea, Brechnufs, Strychnin, Bockshorn, Orangen- oder Citronenschale, Coriander, Wachholder, Isländisches Moos. Im Handel findet sich eine speziell für die Bierfabrikation bereitete Mischung, welche enthält: 500 g $NaHCO_3$, 150 g Nux vomica und 400 g Cubeben. Mit Hopfensurrogaten hergestellte Biere halten sich schlecht und werden deshalb gesprittet, mit Salicylsäure, SO_2 oder Bisulfiten versetzt. — OGIER erstattete über betreffs des Zusatzes von [illegible] zum Biere sein Gutachten dahin, dafs geringe Mengen derselben unbedenklich sein. Immerhin kann es nicht zweifelhaft sein, dafs alle fremdartigen Zusätze nur als bedenklich zu verbieten sind.

Obstwein (Cider). Der Obstweinkonsum hat in Frankreich zugenommen, wenn auch in geringerem Mafse als der Bierkonsum. In der Bretagne u. in der Normandie ist der Cider das Nationalgetränk. Frankreich produziert 11 900 000 hl jährlich und führt nur 10—20 000 hl aus; Paris konsumiert ca. 100 000 hl. Der französische Cider hat einen angenehmen und erfrischenden Geschmack, wirkt aber infolge seiner Acidität abführend u. erzeugt zuweilen Gastralgie. Der Ciderrausch ist ein ungemein schwerer. Zu dem Cider pflegen die Trinker zumeist noch Spirituosen zu nehmen, so dafs in den eigentlichen Cidergegenden der Alkoholkonsum am grösten ist. Cider hält sich sehr wenig und geht leicht in Gärung über. Um schwache Cider vor Säuerung durch Mycoderma aceti zu schützen, gießt man etwas Speiseöl auf die Oberfläche oder säuert sie mit $CaCO_3$ oder $NaHCO_3$ ab. Das Umschlagen der Cider ist die Folge einer langsamen Gärung, welche bei schwachen Cidern im Frühjahr eintritt, sie trübt u. ihnen einen widerlichen Geschmack erteilt. Zusatz von Lakritze oder Tannin und Abziehen in geschwefelte Fässer macht sie wieder genießbar. Cider wird auch zuweilen ölig und fadenziehend, wenn man ihn aus zucker- und tannin-armen Äpfeln herstellt. Gegen diese Fehler wendet man Zusatz von 350 g A. pro Hektoliter oder von 6 g Tannin oder 25 g Cachou an. Gegen das Schwarzwerden des Äpfelweines infolge zu geringen Säuregehaltes hilft man sich durch Zusatz von 20—25 g Weinsäure pro Hektoliter. In der Normandie setzt man auf 13 hl 500 g

1000 g Alaun zum Cider. OGIER erklärt diese Manipulation für gefährlich. Infolge der Entw. von Mycoderma vini zeigt der Obstwein oft eine Blütenhaut, die man durch langsames Abziehen in andere Fässer entfernen kann, da sie stets an der Oberfläche sitzt. Als direkte Verfälschungen des Ciders sind Zusätze zu betrachten von Salicylsäure, Alkalisulfaten, Alkaliacetaten, Teerfarbstoffen, Kochenille und von Bleiweiſs. Immerhin sind diese Fälschungen selten, und man begnügt sich meist damit, den Cider zu verwässern und dann mit schlechtem Sprit wieder zu kräftigen, oder man verwendet Fallobst und setzt Glykose zu. (Rev. intern. falsific. **7**. 28—29.)
HEFELMANN.

Pharmazeutische Chemie.

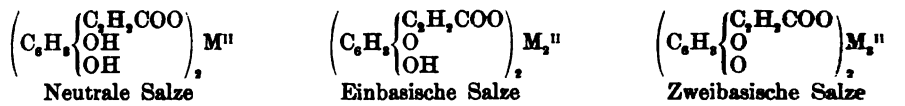
H. und C. G. Santesson, *Über das Pfeilgift der wilden Stämme von Malâka. I. Über Blay-Hitam.* Blay Hitam ist eine Strychnosart, aber wahrscheinlich nicht Str. Ticuté, auch nicht Str. nux vomica, noch Str. gauthierana. Der Saft und die Rinde dieser Schlingpflanze wird von den Wilden zur Bereitung des *Ipoo-Pfeilgiftes* benutzt. Vff. isolierten die wirksamen Substanzen aus der Droge und fanden neben geringen Mengen nicht näher zu bestimmender Nebenprodukte nur ein Hauptalkaloid, welches mit *Brucin* identisch ist. (Arch. der Pharm. **231**. 591—612. 18/7. Leipzig. Pharmakolog. Univ.-Inst.) FROMM.

Hugo Eckenroth, *Über einige Derivate des Salols und der Naphtosalole.* 1. m-m-Dibromsalicylsäurephenylester, weiſse, seidenglänzende Nadeln, F. 128°. — 2. m-m-Dibromsalicylsäure-α-naphtylester, weiſse Nadeln, F. 155°. — 3. m-m-Dibromsalicylsäure-β-naphtylester, weiſse Nadeln, F. 191°. — 4. Asymmetrische m-Nitrosalicylsäure-α-naphtylester, durch Nitrieren von α-Naphtosalol erhalten neben: 5. Dinitrosalicylsäure-α-naphtylester, F. 192°. — 6. Asymmtr. m-Nitrosalicylsäure-β-naphtylester, F. 201°. — 7. Dinitrosalicylsäure-β-naphtylester, F. 254°. — 8. Phenylcarbaminsaurer Salicylsäurephenylester, durch Einw. von Phenylcyanat auf Salol im geschlossenen Rohr bei 160° erhalten; weiſse Krystalle, F. 242°. — 9. Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure-α-naphtylester, weiſse Nadeln, F. 244°. — 10. Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure-β-naphtylester, F. 268°. Die Verbb. 8, 9 und 10 wurden durch Einw. von Carbanilid auf die betreffenden Ester erhalten. — 11. Acetylsalicylsäurephenylester, seidenglänzende Nadeln, F. 98°. — 12. Acetylsalicylsäure-α-naphtylester, weiſse Nadeln, F. 91°. — 13. Acetylsalicylsäure-β-naphtylester, weiſse Nadeln, F. 136°. — Durch Einw. von alkoh. NH_3 auf Salole und Naphtosalole wurden Salicylimid und Phenol, bezw. α- und β-Naphtole gebildet. — 14. Dinitrodibromsalicylsäure-β-naphtylester, durch Nitrieren des Dibromesters erhalten; krystallinischer Nd., F. 248—262°. — 15. Dinitrobromsalicylsäure-β-naphtylesterphenylamin, durch Einw. von Dinitrodibromester auf Anilin; braune, glänzende Nadeln, F. 222°. Formel:

$$HN{<}\begin{matrix}C_6(NO_2)_2Br{<}\begin{matrix}COOC_{10}H_7(B)\\OH\end{matrix}\\C_6H_5\end{matrix}.$$

(Pharm. Ztg. **38**. 638—39. Ludwigshafen a. Rh. Lab. Vfs.) HEFELMANN.

Hermann Kunz-Krause, *Beiträge zur Kenntnis der Ilex paraguayensis (Maté) und ihrer chemischen Bestandteile.* Vf. stellt fest, daſs Maté kein *Ilixanthin* enthält; im Maté ist zwar kein vorgebildetes, wohl aber *gebundenes Cholin* — Vf. erhielt 0,0183% des Chlorhydrates — enthalten. Beträchtliche Mengen von wasserlöslichen Kalium- und Magnesiumsalzen, sowie ein reduzierender, aber nicht drehender Zucker werden darin nachgewiesen. Der letztere ist ein Zersetzungsprodukt der Matégerbsäure. die *Matégerbsäure* ist identisch mit der Kaffeegerbsäure, weil beide die gleiche *Dioxyzimmtsäure Kaffeesäure* liefern. Die Dioxyzimmtsäure liefert mit zweiwertigen Metallen neutrale, einbasische und zweibasische Salze:



Neutrale Salze | Einbasische Salze | Zweibasische Salze

wird durch salpetrige Säure und Salpetersäure in Brenzkatechin, Oxalsäure und Blausäure gespalten und zerfällt bei 200° in CO_2 und *m-p-Dioxystyrol*, $C_6H_3.OH^4.OH^4.CH^1:CH_2$, dessen Methyläther das *Hexperetol* ist. (Arch. der Pharm. **231**. 613—40. 7/7. Lausanne. Univ.-Lab. f. allgem. u. pharmaz. Chemie.) FROMM.

Paul Spehr, *Teer, Pix liquida, als Desinfektionsmittel.* (Schluſs von S. 875.) In einem Teerwasser, das aus einem künstlich mit 1—5% Phenol versetzten Teer dargestellt war, konnte mit $FeCl_3$ die violettblaue Farbreaktion nicht erhalten werden wegen Verdeckung der Rk. durch andere organische Stoffe. Br-Wasser rief stets deutliche Trübung hervor. Bei den mit Phenol versetzten Teerproben trat dagegen auch die $FeCl_3$-Rk. deutlich auf, wenn die Teerwässer mit NaOH-Lsg. eingedampft und Phenol nach dem Ansäuern des rückständigen Na-Phenolats durch Dest. mit Wasserdämpfen oder durch Aussalzen der angesäuerten wss. Lsg. isoliert wurde. Bei reinem Aqua Picis wurde weder direkt, noch auf dem beschriebenen Wege der Phenolreaktion mit $FeCl_3$ oder Br erhalten, so daſs mit Sicherheit anzunehmen ist, daſs Phenol dem Teer durch einfaches Schütteln mit Wasser nicht zu entziehen ist. Fernerhin ergab sich, daſs die meisten flüssigen Teersorten so gut wie kein Phenol enthalten. — Zur Desinfektion empfiehlt Vf., den Teer direkt als solchen in die Cloaken etc. zu geben, ohne daſs er jedoch diesen Vorschlag durch experimentelle bakteriologische Studien begründet. (Pharm. Z. f. Ruſsland **32**. 609—10. Jekaterinenburg.) HEFELMANN.

Lacroix-Hunkiarbéyendian, *Kresol als Antiseptikum.* Vf. stellte einige Versuchsreihen über die antiseptische Wirkung des *Solveols* der Firma F. VON HEYDEN Nachf. an. 100 g Pankreas, die mit 50 ccm W. aufgeschwemmt waren, zeigten ohne Solveolzusatz schon nach drei Tagen Fäulnisgeruch; auf Zusatz von 4, 2, 0,75 g Solveol trat erst nach 18 Tagen Zers. ein, auf Zusatz von 0,50 g Solveol (entspr. 0,125 g Kresol) nach 10 Tagen. Ein Zusatz von 0,54 g Solveol (entspr. 0,135 g) hielt die Pankreasmasse 10 Tage völlig unverändert. Zu ähnlichen Resultaten führten Verss. mit 100 g zerhackter Milz und 50 ccm W. Auch hier bewirkte Zusatz von 1 g Solveol (entspr. 0,25 g Kresol) völlige Konservierung während 18 Tagen, wahrscheinlich genügt schon eine Menge von 0,54 g Solveol, wie beim Pankreas. Rohe Carbolsäure wirkte ungleich weniger konservierend und konnte die Zers. dieser ungemein leicht faulenden Körper nicht verhindern. Solveol greift weder die Hände, noch die Instrumente an, besitzt einen weniger unangenehmen Geruch, als die Carbolsäure, und giebt stabile neutrale Lsgg., welche Eiweiſskörper nicht fällen. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 349—53. Paris.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

Georg Buchner, *Über Dampfkesselkorrosionen.* Zu den bedenklichsten Korrosionen gehören diejenigen, welche zahlreiche isolierte, nahezu kreisrunde Grübchen in der Kesselwand bilden, die sich bei fortschreitender Korrosion immer mehr erweitern und vertiefen und so eine ausgedehnte, unregelmäſsige, aber immer rund begrenzte, bis zu 1 cm tiefe Korrosion am Kesselboden bilden. Sie sitzen da am Boden, wo die geringste Zirkulation stattfindet, und richten den Kessel oft schon nach Jahresfrist zu Grunde. F. SPRUNG u. PFEIFFER beobachteten derartige Korrosionen und stellten als Ursache derselben das Ansetzen von Gasblasen (Luft und Wasserdampf) fest, welche bei dem erhöhten Druck und der hohen Temperatur stark oxy-

dierend wirken müssen. Nach PFEIFFER wurde den Rostkorrosionen Einhalt gethan, wenn man die Einmündungsröhren derart kürzte, dafs das lufthaltige W. näher der Wasseroberfläche einströmte. — Vf. untersuchte einen Fall, bei dem jene Korrosionen auch nach Verkürzung der Einmündungsröhren fortdauerten. Als Ursache dieser Korrosionen von gleichem Habitus wie die vorerwähnten ergab sich die Verwendung von Speisewasser aus Moorboden, das Humussäuren oder humussaure Salze enthielt. Das W. war trübe durch Suspensionen, von neutraler Rk. und gab ein gelbes Filtrat. Auch in dem mit CaO und Na_2CO_3 gereinigten W., das wenig überschüssiges Na_2CO_3 enthielt, waren Humusstoffe, zumal aber der in tiefbraungelben Kesselauge, die reichlich braune suspendierte Flocken enthielt, welche sich fest an den Gefäfswandungen ansetzten. Diese Flocken bestanden aus humussauren Ca- und Mg-Salzen und enthielten nur wenig Fe. In der Kesselauge rostete Fe schnell an. Aufser diesen Humusverbb. enthielt die Kesselauge noch 66 g Na_2SO_4, 37 g Na_2CO_3 u. 0,386 g NaCl im Liter, welche für sich Fe nicht anzurosten vermochten. — Der pulverige Inhalt der Rostgrübchen bestand neben humussaurem Ca, Mg und Fe aus Fe_3O_4. Die humussauren Verbb. von Ca und Mg waren anscheinend durch Na_2CO_3 nicht zers., scheiden sich am Kesselboden und an dem eisernen Gitter des Reinigers ab und greifen teils als solche, teils durch ihre Zersetzungsprodukte (Ameisensäure etc.) an. Humussäuren sollen unter H-Entw. und Bildung von Fe-Acetat nach älteren Erfahrungen korrodierend auf Dampfkessel wirken. — Die Korrosionen traten in dem vom Vf. untersuchten Falle erst auf, als gereinigtes Kesselspeisewasser verwendet wurde, während früher der Kesselstein das Fe vor dieser Korrosion schützte. Vf. schlägt deshalb zur Verhütung desselben vor, durch Speisen des Kessels mit ungereinigtem W., etwa 1 Woche lang, eine schützende Kesselsteinhaut zu erzeugen u. dann mit gereinigtem W. weiter zu arbeiten. (Bayr. Ind.-Gew.-Bl. 1893. 391; Z. ges. Brauw. **16**. 351—53. München.) HEFELMANN.

C. F. Townsend, *Vergleichendes Studium der verschiedenen Systeme der Fabrikation des Chlors.* Von den verschiedenen Fabrikationsmethoden des Chlor sind heute noch von Wichtigkeit für die Fabrikanten von Leblancsoda, das Weldonverf., der DEACON-HURTER-Prozefs und das neuerdings wieder aufgetauchte Salpetersäureverfahren. Die Solvaysoda-Fabrikanten, welche bisher das Chlor im Chlorcalcium nutzlos fortlaufen liefsen, bestreben sich nun auch, dasselbe wieder zu gewinnen. Es entstand so das Magnesiaverfahren von WELDON-PECHINEY. Nach einem neuen Verf. von LUDWIG MOND zersetzt man das Chlorammon nicht durch Kalk, sondern läfst dasselbe krystallisieren, sublimiert es bei 300° und führt die Dämpfe über Magnesia. Das gebildete Chlormagnesium wandert dann in einen Apparat, wo es in alter Weise durch Luft bei ca. 1000° zersetzt wird. Vf. glaubt nicht, dafs dies Verf. bei den grofsen technischen Schwierigkeiten und dem ungeheuren Brennstoffaufwand, den es erfordert, Aussicht auf Erfolg hat. Grofse Zukunft haben dagegen die elektrolytischen Verss. Alles hängt hier davon ab, dafs es gelingt, die elektrische Kraft billig genug zu beschaffen. (Engineering 1893. März; Mon. scient. [4.] **7**. II. 789—93.) MUHLERT.

Wm. P. Blake, *Über Carborundum.* Der Prozefs der Darstellung dieses neuen Schleifmittels wird erläutert und eine (unklare) krystallographische Beschreibung gegeben. Die Substanz ist bläulichgrün, durchscheinend und zeigt keinen deutlichen Dichroismus; die Krystallform ist anscheinend hexagonal. D. ist 2,946, die Härte $9^1/_2$. (Vgl. MÜHLHÄUSER S. 626. 697. 933; MOISSAN 909.) (Engineering and Mining Journal; Chem. News **68**. 169. 6/10.) BODLÄNDER.

B. Reinitzer, *Über künstliche Trona.* Im Anschlufs an die Arbeit von WINKLER (S. 620) weist der Vf. nach, dafs er schon 1887 die Zus. der künstlichen, in der Fabrik zu Ebensee entstandenen Trona richtig erkannt habe. (Z. angew. Ch. 1893. 573—75. 1/10. Graz. Techn. Hochsch.) BODLÄNDER.

L. Erdmenger, *Fortschritte in der Cementfabrikation.* Gegen die Formel von LE CHATELIER für die *Zus. des gesinterten Portlandcementes* $\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \leqq 3$ ist einzuwenden, dafs darin Magnesia als Vertreter des Kalkes erscheint, was vom Vf. als unzutreffend früher nachgewiesen wurde. Auch mufs der Kalkgehalt immer kleiner sein als der Formel $\frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 3$ entspricht, weil sonst Treiben eintritt. Dafs das zweibasische Kalksilikat $SiO_2.2CaO$ nach dem Abkühlen immer zu nicht erhärtendem Pulver zerfalle, entspricht nicht den Erfahrungen der Praxis. Der Unterschied gegen die Laboratoriumsversuche findet vermutlich darin seine Erklärung, dafs bei letzteren eine höhere Temperatur angewandt werde als im Grofsbetrieb. Zum Zustandekommen des Bindens ist die Ggw. von W. unbedingt erforderlich; der erhärteten M. kann aber das W. durch plötzliches starkes Erwärmen fast völlig entzogen werden, ohne dafs die Festigkeit sinkt. Die erhärtete M. hat krystallinische, nicht, wie früher angenommen wurde, kolloidale Struktur. Über das Treiben des Portlandcementes im Meerwasser liegen Verss. von CANDLOT vor, wonach durch die Ggw. von Magnesium- u. Calciumsulfat die Bildung der mit expansiver Kraft krystallisierenden Verb. $Al_2O_3.3CaO + 2{,}5(CaO.SO_3) + 60H_2O$ veranlafst wird.

Zur *Prüfung* des Portlandcementes *auf Treiben* empfiehlt sich am meisten die Erhitzung mit gespanntem Wasserdampf bis auf 250°, da dieselbe am schnellsten u. sichersten zu Resultaten führt. Der Vf. berichtet ferner eingehend über die übrigen Prüfungsmethoden sowie über die technischen, in der Cementfabrikation vorgeschlagenen Verbesserungen, über welche zum Teil schon früher referiert wurde. In der Darstellung der *Puxxolancemente* ist ein Fortschritt dadurch erreicht worden, dafs das Schlackenpulver nicht mehr mit Fettkalk, sondern mit hydraulischem, gebranntem Kalk vermischt wird. Hierdurch ist das Entmischen der M. ganz behoben, und die Festigkeit des Mörtels an der Luft gesteigert. In den schwerer gebrannten Portlandcementen bewirken vorwiegend die Kalksilikate, in den hydraulischen Kalken u. im Romancement die Kalkaluminate das Abbinden und die Erhärtung. (Chem.-Ztg. 17. 982—86. 8/7.) BODLÄNDER.

A. M. Villon, *Künstliches Altern von Alkoholen.* Das natürliche Altern von Spirituosen ist für den Händler sehr kostspielig, da 500 l Branntwein mit 70 Vol.-Proz. A. nach 25 Jahren auf 350 l 50%ig. A. zurückgehen, und schon innerhalb von 5—10 Jahren 10—12% Verlust eintreten. Zum künstlichen Altern der Spirituosen hat man sich in neuerer Zeit des Ozons bedient; allein erstens hatte die Darst. des Ozons im Grofsen Schwierigkeiten, und zweitens wirkt dasselbe zu stark oxydierend ein. Vf. benutzt, wie schon DE SAINT-MARTIN, gewöhnlichen O, unterstützt jedoch diese Wirkung noch durch Wärme und Druck. Unter diesen Bedingungen sollen nur die herbschmeckenden Anteile zers. u. verharzt werden, während die aromatischen Bestandteile der Spirituosen völlig erhalten bleiben. Man bringt die Spirituosen in verzinnte, kupferne oder emaillierte Rezipienten, die einen Druck von 12 kg pro 1 cm aushalten. Der Rezipient enthält aufserdem eine Dampfheizschlange, ein Rührwerk, ein Manometer, Ein- und Ausflufshähne und ein Sicherheitsventil. Man erhitzt den A. auf 75°, führt O ein und beläfst den A. 12 Stdn. lang unter 5—6 Atm. Druck bei dieser Temperatur unter beständigem Umrühren durch einen Motor. Dann zieht man den A. in Fässer ab, beläfst ihn darin eine Woche lang und wiederholt das ganze Verf. noch ein-, zwei-, drei- oder viermal. Zum Altmachen von A. sind pro Hektoliter 50—200 g O nötig, und die Verluste betragen höchstens 1,5%. Der Preis pro Kilogramm O beträgt bei Selbstdarstellung aus $KClO_4$ 6 Mark 40 Pfg. Das Verf. erfordert keine kostspielige Anlage und keine hohen Betriebskosten u. arbeitet etwa 7-mal billiger, als das Verf. des natürlichen Alterns. Thunlich unterwirft man

67—70 Vol.-%ig. A. der Oxydation u. verd. sie dann zum Verkaufe auf 50 Vol.-%. — Schliefslich versagt es sich Vf. nicht, Rezepte zur Darst. von Kunstspirituosen anzugeben. Man bereitet nach obigem Verf. künstlich gealterten 22gräd. A., indem man ihn unter Druck mit O bei Ggw. von Hobelspänen (10 kg pro Hektoliter) behandelt, und bringt mit dem erhaltenen Produkt 67gräd. A. auf 50 Vol.-%. Um „feinsten Kognak" darzustellen, wird mit Sirup versetzter, verd. Sprit der O-Behandlung unterworfen, oder man behandelt ebensolchen A. bei Ggw. von 2—3% Eichenholzspänen mit O unter Druck. Die mit Hilfe von Früchten hergestellten Schnäpse des Handels sollen durch den künstlichen Alterungsprozefs an Güte nur gewinnen. (Rev. intern. falsific. **7**. 25—28.) HEFELMANN.

Branco Anovic, *Über die chemische Zusammensetzung altserbischer und macedonischer Weine.* Aus den Analysen von 55 altserbischen und macedonischen Weinen berechnen sich folgende extremen und mittleren Werte:

	D^{15}. des Weines	D^{15}. des alkoholfreien Weines	Alkohol Vol.-%	Alkohol Gew.-%	Extrakt	Gesamtsäure	Zucker	Glycerin
Minimum	0,9900	1,0078	9,77	7,86	1,72	0,222	0,15	0,582
Maximum	1,0912	1,0261	17,22	13,95	25,42	0,792	22,34	1,494
Mittel	1,0081	1,0135	13,24	10,69	5,91	0,475	5,88	0,9735

	SO_3	K_2SO_4	P_2O_5	Farbstoff + Gerbstoff	Asche	SO_3	A. : Glycerin
Minimum	—	—	0,0176	0,0208	0,1136	0	100 : 6,30
Maximum	—	—	0,0847	0,6640	0,8656	0	100 : 14,91
Mittel . .	—	—	0,0349	0,3165	0,2874	0	100 : 9,10

Im allgemeinen erweisen sich genannte Weine als reich an Extrakt und an A.; sie sind meist von kräftigem, herbem Geschmack. Gegipste u. phosphatierte Weine wurden hier und da beobachtet. — Betreffs der analytischen Verff. sei erwähnt, dafs Vf. im allgemeinen die Verfahren der deutschen Weinkommission befolgte, bei der Glycerinbestimmung jedoch das Verf. von MARCO LECCO (**92**. II. 428). (Z. Nahrungsm. Hyg. Waar. **7**. 329—35. Belgrad. Staatslaboratorium.) HEFELMANN.

P. Kulisch, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Moste und Weine des preufsischen Weinbaugebietes.* (Forts. zu S. 630.) Die Unters. der Weine des Jahrganges 1892 ergab folgende Mittel- u. Grenzwerte (s. Tabelle S. 956).

Die Zahlen von A. bis Kali beziehen sich auf Gramme in 100 ccm Wein. Aufser den angegebenen Analysen werden noch 4 von Weinen aus dem mittel- und ostdeutschen Weingebiete und 5 von Rotweinen aus dem Ahr- und Rheinthal mitgeteilt. Bei den Einzelanalysen wird angegeben die Gemarkung, Lage des Weinberges, Traubensorte, Zeit der Traubenlese, Art der vorhandenen Fäule. Bemerkenswert ist bei allen Weinen der geringe Gehalt an Aschenbestandteilen; dieser Unterschied gegen die Analysen früherer Jahrgänge ist vermutlich teilweise darauf zurückzuführen, dafs die geringeren Weine einen geringeren Aschengehalt besitzen als die besseren Weine, und dafs bisher nicht in dem Umfange, wie in der vorliegenden Untersuchungsreihe, geringere Sorten zur Untersuchung kamen. Aus den Minimalzahlen für den relativen Glyceringehalt geht hervor, dafs das Vorkommen völlig gesunder reiner Naturweine mit weniger als 7 Tln. Glycerin auf 100 Tle. A. nicht bezweifelt werden darf. Eine deutliche HNO_3-Rk. mit Diphenylamin gab keiner der untersuchten Weine. (Z. angew. Ch. 1893. 567—73. 1/10. Geisenheim.) BODLÄNDER.

(Zu KULISCH S. 955.)	Main- und Rheingau, einschließlich des Kinzigthales. 45 Analysen.			Nahe- und Glanthal. 8 Analysen.			Reinthal unterhalb des Rheingaues. 10 Analysen.			Mosel mit Nebenthälern. 25 Analysen.		
	Mittel.	Max.	Min.	Mittel.	Max.	Min.	Mittel.	Max.	Min.	Mittel.	Max.	Min.
D^{15}	0,99504	0,99624	0,99354	0,99473	0,99561	0,99335	0,99424	0,99701	0,99233	0,99555	0,99729	0,99405
Alkohol . . .	8,60	9,41	7,83	8,28	9,76	7,73	8,36	9,62	6,92	7,71	8,72	6,71
Extrakt . . .	2,3606	2,6110	2,7372	2,1140	2,3114	2,9442	2,0818	2,3686	1,8362	2,0981	2,4842	1,6084
FreieS. alsWeins.	0,76	0,97	0,59	0,72	0,79	0,60	0,69	0,85	0,49	0,84	1,03	0,58
Flüchtige Säuren als Essigsäure .	0,0359	0,0792	0,0184	0,0244	0,0295	0,0204	0,0298	0,0428	0,0156	0,0257	0,0608	0,0108
Nichtflüchtige SS. als Weins.	0,7192	0,9052	0,5438	0,6956	0,7608	0,5670	0,6537	0,7965	0,4510	0,8136	1,0030	0,5260
Glycerin . . .	0,723	0,884	0,537	0,646	0,747	0,550	0,659	0,693	0,586	0,616	0,864	0,452
Zucker gewichtsanalytisch . .	0,1665	0,4144	0,0244	0,1386	0,1660	0,1088	0,0910	0,1620	0,0204	0,1260	0,3328	0,0548
Polarisation . .	−0,04	+0,15	−0,33	−0,10	±0	−0,25	−0,05	−0,19	+0,09	−0,10	+0,12	−0,29
Asche	0,1565	0,2174	0,1104	0,1568	0,1878	0,1250	0,1359	0,15580	0,1168	0,1385	0,1744	0,1074
Schwefelsäure .	0,0106	0,0166	0,0058	—	—	—	0,0139	0,0447	0,0061	0,0117	0,0326	0,0025
Chlor	0,0073	0,0124	0,0031	—	—	—	0,0058	0,00770	0,0034	0,0048	0,0071	0,0028
Phosphorsäure .	0,0352	0,0485	0,0171	—	—	—	0,0286	0,0382	0,0235	0,0255	0,0289	0,0157
Schweflige Säure	0,0068	0,0116	0,0028	—	—	—	0,0049	0,0081	0,0025	0,0067	0,0104	0,0043
Kalk	0,0195	0,0318	0,0112	—	—	—	0,0111	0,0162	0,0058	0,0122	0,0214	0,0046
Magnesia . . .	0,0159	0,0189	0,0134	—	—	—	0,0169	0,0195	0,0135	0,0161	0,0203	0,0386
Kali	0,0599	0,0838	0,0359	—	—	—	0,0507	0,0698	0,0369	0,0548	0,0752	0,0368
Auf 100 Tle. A. kommen Teile Glycerin . . .	8,3	10,4	6,3	7,8	9,2	6,7	7,9	9,5	6,3	7,9	10,2	6,3
Extraktgeh. nach Abzug d. nichtflüchtigen SS. .	1,6413	1,9215	1,1787	1,4183	1,5983	1,2742	1,4281	1,6086	1,2385	1,2845	1,6181	1,0704
Extraktgeh. nach Abz. d. freienSS.	1,5965	1,8810	1,1172	1,3877	1,5614	1,2442	1,3908	1,5786	1,2190	1,2525	1,5742	1,0329
Dem H_2SO_4-Geh. entspr. g K_2SO_4 im Liter . . .	0,23	0,36	0,13	—	—	—	0,30	0,97	0,13	0,25	0,71	0,05

E. Duclaux, *Über das Altern der Weine.* Unsere Kenntnisse hierüber sind noch sehr unvollkommene. Das einzige was man weifs ist, dafs eine allmählich fortschreitende gegenseitige Veresterung von A. und organischen SS. stattfindet, welche von bedeutendem Einflufs auf die Bildung des Bouquets ist. Verfasser hat seit 1872 einige damals genau analysierte Weinproben aufbewahrt, bei gewöhnlicher Temperatur aber im Dunkeln, und zwar einen Teil, nachdem er vorher erhitzt war und dadurch die in ihm enthaltenen Pilze zerstört. Der nicht erhitzte Wein war stark verändert. Die S., als Essigs. berechnet, war von 6,84 auf 9,60 g pro 1 l gestiegen. In der erhitzten Probe des gleichen Weines war die S. dieselbe geblieben. In dem nicht erhitzten Weine hatte sich besonders der Trübung hervorrufende Pilz entwickelt. In einer anderen Weinsorte, welche besonders den bittermachenden Pilz enthielt, war die Gesamts. von 6 auf 8,6 g im Liter gestiegen, besonders hatte sich die Menge der flüchtigen SS. vermehrt. Der vorher erhitzte Wein war sich auch hier in dieser Beziehung gleich geblieben. Bei beiden (erhitzten) Weinsorten war die Veresterung des A. fortgeschritten. Eine bemerkbare Oxydation hatte nicht stattgefunden, da sonst eine Vermehrung der flüchtigen SS. hätte konstatiert werden müssen. Was die teilweise Fällung des Weinfarbstoffes anlangt, so scheint dieselbe weniger durch Oxydation als durch Koagulation des vorher kolloidalen Weinfarbstoffes verursacht zu sein. (Ann. Inst. Pasteur **7**. 537. 25/7.; Mon. scient. [4.] **7**. II. 819—22. Oktober.) MUHLERT.

T. E. Thorpe, J. J. Hummel, W. H. Perkin, W. J. Russell, Abney, W. Stroud und **R. Meldola**, *Die Einwirkung des Lichtes auf Farbstoffe.* Im Auftrage der British Association hat die aus den genannten Autoren bestehende Kommission die Einw. des Lichtes auf rote Farbstoffe festgestellt, die auf Seide, Wolle und Baumwolle ausgefärbt waren. Die Exponierung erfolgte in einer ländlichen Gegend, wo Rauch, SO_2 etc. ausgeschlossen waren. Staubfreie Luft und Feuchtigkeit hatten freien Zutritt zu den Farben. Die Farbstoffe wurden so verwandt, wie sie im Handel zu haben sind, und von allen wurde eine 2%ige Lsg. zum Ausfärben verwandt. Nach ihrer Lichtbeständigkeit wurden die Farbstoffe in 5 Klassen eingeteilt, und die einzelnen zu jeder Klasse gehörigen Farbstoffe sind in der Originalabhandlung aufgeführt. Ein Unterschied zwischen den seidenen oder wollenen Stoffen hinsichtlich der Lichtbeständigkeit der auf ihnen befindlichen Farben wurde nicht konstatiert. Die vergänglichsten roten Farben sind die Eosine und verwandte Farbstoffe; die Einführung einer Methoxylgruppe, wie z. B. im Methyleosin, erhöht die Beständigkeit, nicht sowohl des ganzen Farbstoffes, sondern der gebleichten Nüance, die nach der Exponierung von einigen Wochen eintritt; diese Nüance bleibt ein Jahr lang unverändert. Von den Rosindulinen sind die *G*-Nüancen unbeständiger, als die *B*-Nüancen. Alle basischen roten Farbstoffe wie Magentas, Safranine und Rhodamine sind unbeständig; die Natur der Säure, an die sie gebunden sind, ist ohne Einflufs. Von den roten Azofarbstoffen sind nur wenige unbeständig, und diese gehören zu den einfachen Monazofarben. Die Hauptmenge der beständigen und mäfsig beständigen roten Farbstoffe gehört zu den Azofarben, und von ihnen sind die sekundären Diazofarben beständiger als die übrigen. Die Beständigkeit hängt nicht nur von der azotierten Base, sondern auch von dem Charakter der Naphtolsulfosäure ab. Dies gilt namentlich für die Chromotrope, von denen alle diejenigen, in denen eine bestimmte Dioxynaphtalindisulfosäure enthalten ist, besonders beständig sind. Die Anwendung von Beizmitteln scheint die Lichtbeständigkeit nicht zu vermehren. Sehr beständige rote Farbstoffe finden sich unter den natürlichen und künstlichen; es sind dies Krapp, Kochenille, Scharlach, Alizarin und die Chromotrope 2*R* und 2*B*. Von natürlichen Farbstoffen sind unbeständig die aus Limaholz, Camholz und anderen Hölzern. (British Assoc. Section B.-Nottingh.-Meeting. 1893; Chem. News **68**. 155—57. 170—71.) BODLÄNDER.

Patente.

G. Carassino, Carshalton, *Verbesserungen in der Darstellung von Platten oder Elektroden für Sekundärbatterien.* Man scheidet Blei in schwammigem Zustande elektrolytisch auf Bleirahmen aus einer wss. Lsg., die 0,3% KOH und 0,8% PbO enthält, ab. Um die aus Weich- oder Hartblei bestehenden Rahmen für die Aufnahme des schwammigen Bleies zu präparieren, taucht man sie 12 Stunden in ein Bad von 50%iger HNO_3, darauf in Kalilauge und wäscht gut aus. (EP. 12 665. 9./7. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 698. August.) BODL.

H. F. Kirkpatrick-Picard u. **H. Thame**, London, *Verbesserungen in Sekundärbatterien.* Man stellt die Platten aus einer Paste her, die aus einem Gemisch von Mennige mit Bleiglanz besteht, wozu Knochenasche, Asbest oder ein anderes Bindemittel gesetzt werden kann. Wenn die M. genügend trocken ist, wird sie erhitzt, so daſs unter Entw. von SO_2 aus den Bleiverbb. metallisches Blei entsteht. (EP. 10855. 8/6. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 697. August.) BODL.

R. L. Barr, Claremont, Renfrew, **J. Macfarlane**, Kelvinside, N. B., **E. J. Mills**, Glasgow, und **S. Young**, Kelvinside, N. B., *Verbesserungen in der Darstellung von Cyaniden.* Man leitet ein Gemenge von Kohlenoxyd und NH_3 mehrfach durch ein in einer Retorte erhitztes Gemisch aus 100 Teilen Ätzkali und 22½ Teilen Kohle, bis alles absorbiert ist. (EP. 3092. 17/2. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 602. 31/7.) BODL.

L. Chapman, London, *Darstellung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft.* Der Prozeſs beruht auf der Oxydation eines Gemenges von Braunstein u. Ätznatron durch den Luftsauerstoff zu Manganat u. Reduktion des letzteren durch Dampf unter Sauerstoffentwicklung. Um die diesem Verf. sonst anhaftenden Übelstände der Entmischung zu vermeiden, wird zu der M. *Natriumsulfat als Flufsmittel* gefügt und Oxydation und Reduktion in der geschmolzenen M. vorgenommen. Die Gefäſse dürfen nicht aus Eisen bestehen, oder letzteres muſs einen geeigneten Überzug erhalten, da das Metall sonst durch das Sulfat angegriffen wird. (EP. 11 504. 20/6. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 708. August.) BODL.

D. G. Fitzgerald, London, *Verbesserungen in Apparaten und Methoden der Elektrolyse von Alkalichloriden.* Um den in der Entwicklung von freiem Chlor bestehenden Energieverlust zu vermeiden, bringt man in den Anodenraum ein unlösl. basisches Oxyd, am besten Kalk, durch welchen das Chlor gebunden wird. (EP. 9799. 24/5. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 697. August.) BODL.

C. Dreyfus, Clayton, Manchester, *Verbesserungen in der Darstellung von Ferro- und Ferrisulfat.* Die Abfallsäure von der Rektifikation des Petroleums wird mit W. verdünnt und zur Auflösung der Eisenrückstände von der Anilinbereitung verwandt. Die Lsg. von Eisenvitriol wird direkt zur Krystallisation gebracht oder durch Abfallsäure von der Darst. von Nitrobenzol, Nitroglycerin etc. oxydiert u. zur Darst. von Ferrisulfat verwandt. (EP. 14 665. 13/8.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 690. Aug.) BODL.

A. B. Browne, Cambridge, *Verbesserungen in der Fabrikation von Bleiweiſs.* Man elektrolysiert mit einer Bleianode eine wss. Lsg. von Alkaliacetat oder Nitrat. Das an der Anode gebildete l. Bleisalz vermischt sich mit dem an der Kathode entstehenden Ätzkali, und das angewandte Alkalisalz wird unter Ausscheidung von Bleihydroxyd regeneriert. Letzteres läſst man in besonderen Gefäſsen absetzen, zieht die wieder zu verwendende Lsg. ab und setzt das Hydroxyd der atmosphärischen Luft oder einem CO_2-Strome aus, wodurch es in wasserhaltiges Carbonat verwandelt wird. (EP. 8345. 25/4.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 701. August.) BODL.

J. David, Swansea, *Verbesserungen in der Behandlung reicher silberhaltiger Blende und anderer Erze.* Man behandelt die fein gepulverte Blende mit einer sd. Lsg. von Eisenchlorid (Abfallprod. von der Verzinnung von Eisenblech), zu welcher HCl und oxydierende Stoffe, z. B. Natriumnitrat, gesetzt werden. Es entsteht dabei Chlorzink, und Schwefel scheidet sich aus. Der Rückstand wird zur Gewinnung von Silber geschmolzen, ohne daſs die groſsen Verluste eintreten, die beim Schmelzen

zinkhaltiger Silbererze sonst vorkommen. Man verwendet auf 1 Teil Erz 4—5 Teile Eisenchloridlsg., 10% HCl und 1% Natriumnitrat. (EP. 12491. 6/7. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 694. August.) BODL.

H. Y. Castner, London, *Verbessertes Bleichmittel.* Das Mittel wird durch Mischung von *Natriumsuperoxyd* mit einer äquivalenten Menge eines neutralen, wasserfreien Salzes, wie z. B. Magnesiumsulfat oder Chlormagnesium oder mit einem Gemisch von Calcium- und Magnesiumchlorid hergestellt. Das Gemisch soll haltbar sein. Es ist zuweilen besser, einen kleinen Überschufs von Natriumsuperoxyd anzuwenden, um der Lsg. alkalische Rk. zu erteilen. Bei der Auflösung in W. erfolgt die Reaktion:

$$4MgSO_4 + 4Na_2O_2 + 7H_2O = 4Na_2SO_4 + MgO(HO)_2.3Mg(HO)_2 + 3H_2O_2$$

oder:

$$4MgCl_2 + CaCl_2 + 5Na_2O_2 + 15H_2O = [MgO(HO)_2.3Mg(HO)_2]CaO_2.8H_2O + 10NaCl + 3H_2O_2.$$

Die Lsgg. sollen warm angewandt werden. (EP. 13411. 22/7. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 603. 31/7.) BODL.

Brooke, Simpson und **Spiller**, Lim., und **A. G. Green**, London, *Neue blaue und bläulichgrüne Farbstoffe und Methoden zu deren Darstellung.* Ausgangspunkt der neuen Farbstoffe ist *Benzyl-o-toluidin*, welches durch die Einw. von Benzylchlorid auf o-Toluidin in Ggw. von Ätznatron gewonnen wird. Benzyl-o-toluidin ist ein weifser, krystallinischer Körper vom F. 60° und K_{760}. 313°. Mit Benzaldehyd kondensiert es sich zu *Dibenzyldiamidoditolylphenylmethan*, und die Sulfosäuren des entsprechenden Carbinols liefern blaue und bläulichgrüne Farbstoffe für Wolle u. Seide. Die Farbstoffe können durch Sulfonierung des Methanderivates und nachfolgende Oxydierung hergestellt werden, oder man kann zuerst oxydieren u. dann sulfonieren, oder man verwandelt Benzyl-o-toluidin in die Monosulfosäure, kondensiert diese mit Benzaldehyd und oxydiert die Leukosulfosäure. Letztere kann behufs Darstellung höherer Sulfonierungsprodukte weiter sulfoniert und dann oxydiert werden, oder der fertige Farbstoff kann weiter sulfoniert werden. Genaue Vorschriften für die Ausführung der einzelnen Operationen werden angegeben. (EP. 14398. 9/8. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 672—73. August.) BODL.

W. Young und **A. Bell**, Peebles, Nordengland, *Verbesserungen in der Zersetzung von Mineralölen behufs Darstellung von Leuchtgas.* Das Mineralöl wird einer geringeren Hitze unterworfen, als gewöhnlich für die Zers. angewandt wird, u. dadurch wird die Abscheidung von Kohle verhindert. Die durch strahlende Wärme erhaltenen gasförmigen Prodd. werden gekühlt und in dem zu zersetzenden Öl gewaschen. Die permanenten Gase gehen zur Leitung, die Waschflüssigkeit geht wieder in die Retorten, wo die strahlende Wärme von neuem einwirkt. Dieser Prozefs der fraktionierten Vergasung bei mäfsiger Temperatur wird so oft wiederholt, bis alles Öl vergast ist. Die Leuchtkraft des erhaltenen Gases ist gröfser, als des dem auf den üblichen Wegen gewonnenen. Geeignete Apparate werden beschrieben. (EP. 12421. 5/6. 92.; J. Soc. Chem. Ind. **12**. 666. August.) BODL.

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.* Die $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure wird durch salpetrige Säure ähnlich den o-Diaminen in eine Azimidoverb. umgewandelt. Dieser Körper krystallisiert aus der wss. sauren Lsg. in Nadeln von schwach roter Farbe; durch starkes Erhitzen (auf 170°) mit mäfsig verd. Schwefelsäure wird er in die $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure H übergeführt. (Patentbl. **14**. 832. DRP. 69963. 13/9. 91.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-α_3-salfosäure.* Bekanntlich entsteht beim Sulfurieren von α-Nilronaphtalin fast nur die α_1-Nitro-α_3-sulfosäure (LAURENT). Wird diese Verb. mittels Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nitriert, so entsteht die $\alpha_1\alpha_4$-Dinitro-α_3-sulfosäure, welche durch direktes Nitrieren der Naphtalin-α-sulfosäure nicht dargestellt werden kann. Durch Reduktion mit Essigsäure und Eisen erhält man aus obiger Verb. die $\alpha_1\alpha_4$-Diamido-α_3-sulfosäure; dieser Körper verbindet sich mit Mineralsäuren zu charakteristischen Salzen, von denen das Sulfat und Chlorhydrat durch Krystalli-

sationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Die Säure vereinigt sich sowohl mit einem als auch mit zwei Äquivalenten von Diazokörpern, dagegen nur mit einem Äquivalent salpetriger Säure, wobei die Azimidonaphtalindisulfosäure entsteht. Die freie Diamidosulfosäure ist in W. nahezu unl., die Salze sind durchweg sehr ll. (Patentbl. **14**. 886. DRP. 70 019. 22/11. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Umwandlung der aus der $\alpha_1\alpha_4$-Diamido-$\beta_2\beta_3$--disulfosäure abgeleiteten Azofarbstoffe in die entsprechenden Farbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.* Werden die durch Kombination von Diazoverbindungen mit der $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure erhaltenen Farbstoffe mit verd. Mineralsäuren oder wss. kaustischen Alkalien zum Kochen erhitzt, so wird eine Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt, und man gelangt zu Farbstoffen, welche identisch sind mit denjenigen des Patentes Nr. 62 368. Die Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade rot bis blaurot. (Patentbl. **14**. 886. DRP. 70 031. 27/8. 91.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Umwandlung von Azofarbstoffen aus der $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in die entsprechenden Farbstoffe aus der $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.* Die aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure mit Diazoverbb. in saurer Lsg. nach dem Verf. des Patentes Nr. 55 648 hergestellten Farbstoffe tauschen mit Leichtigkeit die Amidogruppe gegen die Hydroxylgruppe aus, und man gelangt auf diese Weise zu Farbstoffen, welche mit den aus Chromotropsäure ($\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure) hergestellten identisch sind. Die Umwandlung erfolgt beim Behandeln der Amidofarbstoffe mit salpetriger Säure unmittelbar sowie durch Erwärmen mit Mineralsäuren oder kaustischen Alkalien. Die in alk. Lsg. mit Amidonaphtoldisulfosäure H dargestellten Farbstoffe sind nicht in dieser Weise umzuwandeln. (Patentbl. **14**. 914. DRP. 70 345 19/8. 91.)

Dahl & Co., Barmen. *Darstellung von β_2-Amido-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure.* Nach dem Vf. des Patentes Nr. 62 964 kann auch die Dioxynaphtalinsulfosäure des Patentes Nr. 57 114 durch Erhitzen mit einer 20%igen Ammoniaklsg. auf 140—180° in die β_2-Amido-α_1-naphtol-α_2-sulfosäure übergeführt werden. Die Säure ist in W. schwer, die Salze sind ll. Eisenchlorid erzeugt in den Lsgg. nach vorübergehender Braunfärbung einen dunklen Nd. Die Diazoverb. ist dunkelgelb und in W. etwas l. Mit Tetrazodiphenyl bildet die Säure zweierlei Farbstoffe, je nachdem in saurer oder alk. Lsg. kombiniert wird. (Patentbl. **14**. 913. DRP. 70 285. 1/9. 91.)

R. Koepp & Co., Östrich, Rheingau. *Anwendung des Chromfluorids und der basischen Chromfluoride in der Färberei und Zeugdruckerei.* Um mit den Chromfluoriden in den in der Färberei üblichen Kupfergefäßen ausfärben zu können, setzt man den Farbbädern geringe Mengen Chromsäure, chromsaure Salze oder Wasserstoffsuperoxyd zu. Ohne diese Zusätze schlug sich auf der Gewebefaser Chromoxydhydrat und Kupferoxyd nieder, welches die Nuance der Farbe ungünstig beeinflußte und daher der Einführung der Chromfluoride in der Färberei sehr hinderlich war. (Patentbl. **14**. 910. DRP. 70 278. 2/8. 92.; I. Zusatz-Patent zu 44 493. 29/11. 87. C. **88**. 1432.)

R. Koepp & Co., Östrich, Rheingau. *Anwendung des Chromfluorids und der basischen Chromfluoride in der Färberei und Zeugdruckerei.* Um bei Anwendung der Chromfluoride die üblichen kupfernen Gefäße der Färberei vor Auflösung zu schützen, kann man auch, statt die im I. Zusatzpatent angegebenen Mittel anzuwenden, in das Beizbad ein Metall einbringen, welches elektropositiver ist als das Kupfer, aus welchem das Gefäß besteht, z. B. Blei, Zinn, Zink, Eisen, Aluminium, Magnesium. Solange noch die kleinste Menge von diesen Metallen vorhanden ist, geht nicht eine Spur Kupfer in Lsg., sondern die anderen Metalle werden angegriffen und aufgelöst; dies ist aber beim Färben nicht hinderlich, da die entstehenden Salze angeblich ihre Oxyde an die Faser nicht abgeben, solange noch die kleinste Menge Fluorchrom im Bade vorhanden ist. (Patentbl. **14**. 910. DRP. 70 282. 19/11. 92.; II. Zus.-Pat: zu 44 493. 29/11. 87. — C. **88**. 1432. und II. Zus.-Pat. zu 70 278 vorstehend.)

Schluß der Redaktion: den 7. Nov. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 22. 29. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Sydney Young und **G. L. Thomas**, *Die Dampfdrucke, Molekularvolume und kritischen Konstanten von zehn der niederen Ester.* Die Ester wurden durch Behandlung mit einer konz. Lsg. von Kaliumcarbonat von ungebundener Säure befreit, dann mit W. gewaschen und zuerst mit wasserfreiem Kaliumcarbonat, darauf mit Phosphorsäureanhydrid entwässert; P_2O_5 entfernt aufser dem W. auch die letzten Spuren ungebundenen Alkohols. Die Trennung von homologen Estern erfolgte durch mehrfach wiederholte Destillation bis zur völligen Konstanz von K. Von jedem Ester wurden bestimmt: K. bei Atmosphärendruck, D., die Dampfdrucke unterhalb und oberhalb von K. bis zur kritischen Temperatur nach den Methoden von RAMSAY u. YOUNG (**85**. 49) u. YOUNG (**89**. II. 176. 355) und die Volume eines Grammes und die Molekularvolume für die gasförmige u. die flüssige Verb. von 0° bis zur kritischen Temperatur nach der (**91**. I. 122) angegebenen Methode.

Folgende Werte wurden erhalten:

	K_{760}.	D^0_4.	Kritische Konstanten				Konstanten der mittleren Dichten von Gas + Fl.	
			Temp.	Druck mm	Volum von 1 g	Volum von 1 Mol.	A	α
Methylformiat . . .	31,9	1,00319	214,0	45030	2,862	171,3	0,5025	—0,0007156
Äthylformiat	54,3	0,94801	235,3	35590	3,094	228,4	0,4759	—0,000649
Methylacetat	57,2	0,95932	233,7	35180	3,072	226,8	0,4830	—0,000674
Propylformiat . . .	80,9	0,92868	264,85	30440	3,231	283,7	0,4658	—0,000590
Äthylacetat	77,15	0,92436	250,1	28880	3,264	285,0	0,4644	—0,000625
Methylpropionat . .	79,7	0,93871	257,4	30030	3,202	281,1	0,4721	—0,000621
Propylacetat	101,55	0,91016	276,2	25210	3,374	343,4	0,4585	—0,000587
Äthylpropionat . .	99,0	0,91240	272,9	25210	3,368	342,8	0,4587	—0,000593
Methylbutyrat . . .	102,75	0,92006	281,25	26000	3,330	338,9	0,4640	—0,000582
Methylisobutyrat .	92,3	0,91131	267,55	25750	3,315	337,3	0,4577	—0,000583

Die Versuchsergebnisse wurden zur Prüfung mehrerer von VAN DER WAALS aufgestellter Sätze oder solcher, die sich aus diesen ableiten lassen, über korrespondierende Temperaturen, Drucke und Volume benutzt. Das Verhältnis der absoluten Temperaturen der K. bei korrespondierenden Drucken zu den absoluten kritischen Temperaturen der Ester ist nicht genau konstant, sondern wächst in homologen Reihen etwas mit dem Molekulargewicht u. ist auch für Isomere nicht genau gleich. Eine bessere Konstanz zeigt das Verhältnis der Volume der flüssigen Ester bei korrespondierenden Drucken zum kritischen Volum; die äufsersten Werte weichen nur um 0,5% von einander ab. Bei den Verhältnissen der Volume der gesättigten Dämpfe bei entsprechenden Drucken zu den kritischen Volumen ist die gröfste Abweichung der einzelnen Werte weniger als 4,5%; ein Zusammenhang der Verhältniszahlen mit dem Molekulargewicht der Ester ist hier mit Sicherheit nicht zu erkennen. Die Verhältnisse der beobachteten zu den berechneten Dichten der gesättigten Dämpfe

bei entsprechenden Temperaturen zeigen ziemlich grofse, aber nicht genaue Übereinstimmung und keine einfache Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Die mittleren Dichten von Gas + Flüssigkeit folgen bei wechselnden Temperaturen sehr genau der Gleichung:

$$D = A + \alpha t,$$

wo A und α die in obiger Tabelle angegebenen Werte besitzen, u. t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet. Wie YOUNG (**93.** I. 146) gezeigt hat, ergiebt sich aus den Sätzen von VAN DER WAALS die Forderung, dafs $\frac{\alpha T}{D}$ konstant sein mufs, wenn α die obige Konstante, D die kritische Dichte und T die absolute kritische Temperatur bedeutet. Die Werte dieses Quotienten wachsen vom Methylformiat bis zum Äthylpropionat mit dem Molekulargewicht von 0,997 auf 1,090 und sind bei Isomeren nicht gleich. Für die bisher untersuchten Substanzen geben die Vff. in der folgenden Tabelle das Verhältnis der Siedepunkte in absoluter Temperatur der Volume der Verbb. im flüssigen Zustande und der Volume des gesättigten Dampfes bei Drucken, die für jede Verb. das 0,08846-fache des kritischen Druckes betragen, zu den kritischen Konstanten:

Substanz	Verhältnis zu den kritischen Konstanten		
	K. in absol. Temperatur	Volume der Flüssigkeit	Volume des gesättigten Dampfes
Methylformiat	0,7348	0,4007	29,4
Äthylformiat	0,7385	0,4004	29,6
Methylacetat	0,7445	0,3992	30,2
Propylformiat	0,7430	0,4010	29,4
Äthylacetat	0,7504	0,4006	30,3
Methylpropionat	0,7485	0,4006	29,6
Propylacetat	0,7541	0,3994	29,75
Äthylpropionat	0,7540	0,3996	30,05
Methylbutyrat	0,7522	0,4005	29,5
Methylisobutyrat	0,7502	0,4021	29,2
Methylalkohol	0,7734	0,3949	34,2
Äthylalkohol	0,7794	0,4047	32,1
Propylalkohol	0,7736	0,4028	31,1
Essigsäure	0,7624	0,4106	25,5
Äthyläther	0,7371	0,4044	28,3
Fluorbenzol	0,7334	0,4067	28,4
Chlorbenzol	0,7345	0,4046	28,65
Brombenzol	0,7343	0,4041	28,4
Jodbenzol	0,7337	0,4042	28,45
Benzol	0,7282	0,4053	28,2
Kohlenstofftetrachlorid	0,7251	0,4072	27,4
Zinnchlorid	0,7357	0,4021	28,1

Die höchsten Verhältniszahlen für die Siedepunkte und die Volume des gesättigten Dampfes haben die Alkohole, die Verhältnisse der Volume der Verbb. im flüssigen Zustande zeigen grofse Konstanz. Die Glieder derselben Gruppe (Ester, Alkohole, Essigsäure, Benzolderivate etc.) zeigen bezüglich aller Verhältniszahlen untereinander gröfsere Übereinstimmung, als mit den Gliedern anderer Gruppen. Für die Dampfdrucke der Ester gilt die Formel:

$$R' = R_0 + ct,$$

wo R' das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen zweier Ester A u. B bedeutet bei einem Druck, bei welchem der Siedepunkt von B t^0 C. ist, während R_0 dasselbe Verhältnis bei dem K. 0° C. für B und c eine Konstante von sehr kleinem Wert (0,000 006 beim Methylpropionat bis 0,000 048 beim Propylformiat) darstellt. (J. Chem. Soc. London **63**. 1191—1262. Bristol. Oktober.) BODLÄNDER.

K. Zengelis, *Über die elektromotorischen Kräfte unlöslicher und komplexer Salze.* Nach der Theorie des Ref. (**89**. II. 782) ist die Potentialdifferenz π zwischen einer umkehrbaren Elektrode und einer Lsg.:

$$\pi = \frac{0{,}0002}{n} T \log \frac{P}{p},$$

worin P die elektrolytische Lösungstension der Elektrode, p den osmotischen Druck der Ionen des Metalls in der Lsg., n ihre Wertigkeit und T die absolute Temperatur bedeuten. Wenn sich die Konzentration der Ionen im Verhältnis 1 : 100 ändert, so variiert π erst um 0,06 Volt bei zweiwertigen und um 0,12 Volt bei einwertigen Metallen, sie ist also selbst recht grofsen Änderungen der Konzentration gegenüber ziemlich unempfindlich. Anders aber wird es, wenn man p sehr klein macht, dann müssen sogenannte „abnorme Werte" der elektromotorischen Kraft auftreten. Dies hat Vf., dem Vorgange OSTWALD's folgend (Lehrbuch der allg. Chem. Zweite Aufl. Bd. II. Leipzig 1892), auf zwei Wegen erreicht:

1. Das betreffende Metallsalz ist unlöslich. Wenn man z. B. Silber in die Lsg. eines Silbersalzes taucht und ein Chlorid im Überschufs hinzufügt, so sinkt die Konzentration der Silberionen auf einen sehr kleinen, die Potentialdifferenz zwischen Silber und Lsg. demgemäfs auf einen relativ grofsen Wert. Da die Löslichkeit von Chlorsilber bekannt ist, so konnte Vf. die Änderung der elektromotorischen Kraft im obigen Falle sogar quantitativ berechnen (vgl. auch NERNST, Theoretische Chemie, Stuttgart 1893. S. 569).

2. Das betreffende Ion der Elektrode bildet ein komplexes Salz. Wenn man im obigen Beispiel Natriumthiosulfat zur Lsg. setzt, so treten die Silberionen in das Radikal einer komplexen Säure ($Ag_2S_2O_3$) und verschwinden fast vollständig; auch hier liefs sich entsprechend die erwartete Änderung der elektromotorischen Kraft konstatieren.

Für die obigen beiden Fälle hat Vf. durch eine Reihe von Messungen, die mit Anwendung des Kapillarelektrometers ausgeführt wurden, zahlreiche Beispiele erbracht; untersucht wurden Elektroden von Silber, Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt, und häufig liefs sich sogar quantitativ zeigen, dafs die Änderung der Ionenkonzentration p allein diejenige der elektromotorischen Kraft, und zwar in dem erwarteten Mafse bedingte. (Z. physik. Chem. **12**. 298—313. 26/9. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

H. W. Bakhuis Roozeboom, *Die Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandteile mit festen Phasen: Komponenten, binäre und ternäre Verbindungen, in ihrem Zusammenhang dargestellt. (Mit 21 Textfiguren.)* Die Behandlungsweise des Themas ist vorwiegend graphisch; ein Auszug würde ohne die zahlreichen Diagramme des Originals unverständlich sein. Die Verhältnisse scheinen bereits bei aus drei Komponenten aufgebauten Systemen so kompliziert zu sein, dafs nur die graphische Methode zur Übersicht brauchbar sein dürfte. Als wichtiger Satz ergiebt sich, dafs im allgemeinen die Temperatur von drei koexistierenden Phasen dreier Bestandteile ein Maximum (oder Minimum) für konstanten Druck ist, wenn die Zus. der drei Phasen der Bedingung entspricht, dafs eine von ihnen durch Verb. der beiden anderen gebildet werden kann. (Z. physik. Chem. **12**. 359—89. Lab. Leiden.) NERNST.

Wilder D. Bancroft, *Das chemische Potential der Metalle. 1. Abhandlung.* Es wurden die elektromotorischen Kräfte einer Reihe Metalle in Lsgg. von Kalium-

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] News 68.

[illegible]

[illegible] von [illegible] Salze [illegible] Salze [illegible] Salze, welchem Saun- [illegible] Formel [illegible] letzteres [illegible] und [illegible] aus einer salzsauren Lsg.,

die 6—10 Mol. $SbCl_3$ auf 1 Mol. RbCl enthielt. Es schm. bei 77° und krystallisiert *monoklin* (a : b : c = 1,699 : 1 : 0,820; β = 89° 28,5′). Aus einer salzsauren Lsg., die 3—4 Mol. $SbCl_3$ auf 1 Mol. RbCl enthält, krystallisiert das Salz $RbCl.SbCl_3$; dasselbe bildet nach der Orthoaxe langestreckte *monokline* Tafeln (a : b : c = 1,732 : 1 : 1,085, β = 65° 34′). Das Salz $3RbCl.2SbCl_3$ scheidet sich aus Lsgg. aus, die 1,2 Mol. $SbCl_3$ auf 1 Mol. RbCl enthalten. Es ist anscheinend isomorph mit dem Doppelbromid u. Doppeljodid des Antimons u. mit den S. 560 beschriebenen Doppelhaloiden des Arsens. Das Doppelbromid, $3RbBr.2SbBr_3$, krystallisiert aus schwach bromwasserstoffsauren Lsgg., die 2, 3 oder 4 Mol. RbBr auf 1 Mol. $SbBr_3$ enthalten, u. kann aus HBr unverändert umkrystallisiert werden. Das Doppeljodid, $3RbJ.2SbJ_3$, wurde aus Lsgg. von RbJ in HJ, welche mit SbJ_3 gesättigt waren, sowie aus Lsgg. von SbJ_3, die einen grofsen Überschufs von RbJ enthielten, gewonnen. Die Axenverhältnisse der isomorphen Salze dieser Reihe sind:

	a : c		a : c		a : c
$3RbCl.2SbCl_3$	1 : 1,125	$3RbCl.2AsCl_3$	1 : 1,210	$3CsCl.2AsCl_3$	1 : 1,209
$3RbBr.2SbBr_3$	1 : 1,207	$3RbBr.2AsBr_3$	1 : 1,220	$3CsBr.2AsBr_3$	1 : 1,219
$3RbJ.2SbJ_3$	1 : 1,230	$3RbJ.2AsJ_3$	1 : 1,242	$3CsJ.2AsJ_3$	1 : 1,244.

Ersatz von Arsen durch Antimon hat wenig Einfluſs auf die Axenlängen; Erhöhung des Atomgewichtes des Halogens ist mit Verlängerung der Vertikalaxe verknüpft. Von den isomorphen Salzen zeigt nur das Salz $3RbCl.2SbCl_3$ rhomboedrische Tetartoedrie. Optisch ist es normal hexagonal, während die Salze $3RbCl.2SbBr_3$ und $3RbJ.2SbJ_3$ optisch zweiaxig sind. Das Salz von der problematischen Formel $23RbCl.10SbCl_3$ bildet sich aus Lsgg. die 1 Mol. $SbCl_3$ auf 1—6 Mol. RbCl enthalten; das Doppelbromid, $23RbBr.10SbBr_3$, aus Lösungen mit 6—13 Mol. RbBr auf ein Mol. $SbBr_3$. (Am. J. Science. Silliman [3.] **46**. 269—79. Sheffield Scientific School.)

Bodländer.

Alfred Ditte, *Zersetzung von Kalium- und Natriumstannat unter dem Einfluſs von Kohlensäure und Alkalicarbonaten.* Leitet man in eine wss. Lsg. von Alkalistannat CO_2, so scheidet sich ein Zinnsäurehydrat in gelatinöser ll. Form aus, welches sehr lange Zeit in der Fl. suspendiert bleibt. In Berührung mit CO_2 zersetzen sich Krystalle der Stannate allmählich unter Bildung eines weniger Wasser enthaltenden Hydrates von Zinnsäure der Zus. $SnO_2.H_2O$, welches dichter als das aus wss. Lsg. abgeschiedene, aber nicht krystallinisch ist. Einen nicht gelatinösen und sich leicht absetzenden Nd. von Zinnsäure erhält man, wenn man CO_2 in eine wss. Lsg. leitet, die aufser Stannat auch Carbonat enthält, oder wenn man zwei Lsgg. von Stannat und Dicarbonat vermischt. Dagegen bildet sich kein Nd., wenn man Lsgg. von Carbonat und Stannat bei Abwesenheit von freier CO_2 vermischt. Die gegenteilige Angabe von Austen (1882) erklärt sich vermutlich aus der Anwendung eines dicarbonathaltigen Alkalicarbonats. (Ann. Chim. Phys. [6.] **30**. 282—85. Okt.) Bodl.

Lee K. Frankel, *Gelatinöses Silbercyanid.* Als man Chlorsilber, um es zu reduzieren, mit Cyankalium schmolz, die erkaltete M. mit W. kochte und dann über Nacht stehen liefs, fand sich das Glas mit einer gelatinösen durchsichtigen M. erfüllt, die dem Thonerdehydrat ähnlich, aber dicker als dieses war. Nach dem Austrocknen schrumpfte die M. sehr zusammen; sie ist ll. in NH_3, wird durch HNO_3 wieder gefällt, schm. nicht bei der Erhitzung, sondern zers. sich unter Hinterlassung von metallischem Silber, giebt die Cyanreaktion und enthält 5% weniger Silber als reines Cyansilber. Der Vf. glaubt, dafs gelatinöses Cyansilber vorlag. Es gelang bisher nicht, durch Wiederholung des beschriebenen Prozesses dasselbe Produkt nochmals zu erhalten. (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. 1893. August. [20/6.*]; Sep. v. Vf.)

Bodländer.

Organische Chemie.

T. Purdie, *Zerlegung der Milchsäure in ihre optisch-aktiven Komponenten.* Inaktive Verbb. vom Typus der Traubensäure lassen sich nach drei Methoden in ihre aktiven Komponenten zerlegen: Durch die Einw. von Mikroorganismen, durch Krystallisation der Salze, welche eine optisch-aktive fremde Base oder Säure enthalten, und durch fraktionierte Krystallisation der beiden enantiomorphen Formen. Die zweite Methode haben PURDIE und WALKER (**92**. II. 352. 702) auf inaktive Milchsäure angewandt, indem sie dieselbe vermittels ihrer Strychninsalze zerlegten. Um das inaktive Zinkammoniumdoppelacetat durch *direkte Krystallisation* in seine Komponenten zu zerlegen, wurden zahlreiche Versuche über die günstigsten Bedingungen hierfür angestellt. Die Krystallisation wurde in allen Fällen durch Zufügung von Krystallsplittern der nach der Strychninmethode erhaltenen aktiven Doppelacetate angeregt. Es zeigte sich, daſs bei geringerem Wassergehalt die Krystallisation nur sehr langsam erfolgte, daſs sich dabei aber aktives Salz ausschied; bei höherem Wassergehalt findet reichliche Krystallisation statt, aber nur inaktives Salz schied sich aus. Es gelang, die Bedingungen zu ermitteln, bei denen die Krystallisation reichlicher stattfindet und sich aktives Salz ausscheidet.

Die besten Resultate wurden erhalten, als 200 ccm sirupöse Milchsäure. D. 1,21, mit konz. NH_3 erhitzt wurden, bis die Rk. beim Abkühlen deutlich alkal. war; dann wurde wieder erhitzt, bis die Fl. saure Rk. annahm, und dabei 120 g inaktives Zinklaktat aufgelöst. Das Volum der Lsg. wurde durch Zusatz von W. auf 360 ccm gebracht und dann nach Zusatz eines Kryställchens von aktivem Salz zur Krystallisation gebracht. War rechts- oder linksdrehendes Salz eingesät worden, so scheiden sich zuerst nur Krystalle des entsprechenden aktiven Doppelsalzes aus. Waren zu derselben Lsg. Splitter von rechts- und von linksdrehendem Salz zugefügt werden, so scheidet sich ein Gemisch beider aktiver Salze zu gleichen Teilen aus. Bei Einimpfung inaktiven Doppelsalzes ist die Krystallform des ausgeschiedenen Salzes von der der aktiven Salze und ihres Gemisches verschieden. Es krystallisiert kein Gemisch aktiver Salze, sondern das krystallographisch verschiedene inaktive Salz. War nichts eingeimpft worden, so erfolgt die Krystallisation langsam, u. nur inaktives Salz scheidet sich aus. Wenn aus einer Lsg. viel von der einen Komponente ausgeschieden ist, findet freiwillige Krystallisation des entgegengesetzt drehenden Salzes statt, auch wenn das andere Salz eingeimpft war.

Durch W. werden beide aktive Doppelsalze unter Ausscheidung von aktivem Zinklaktat zers. Umkrystallisiert werden die aktiven Salze ohne Zers. aus warmem verd. Ammoniak. Das inaktive Salz löst sich gleichfalls in verd. Ammoniak, es scheidet sich aber ein basisches inaktives, krystallinisches, Zink und NH_3 enthaltendes Doppelsalz aus. Die Formel beider aktiver Salze ist $C_6H_{15}O_6ZnNH_4.2H_2O$; $[\alpha]_D$ ist $\pm 6{,}06°$ für die direkt durch Umkrystallisation erhaltenen Doppelsalze; das aus aktivem Zinklaktat dargestellte Doppelsalz hat $[\alpha]_D$ $\pm 6{,}44°$. Die aktiven Salze krystallisieren in kurzen, sechs- oder achtseitigen Prismen oder Tafeln und sind von Domenflächen begrenzt. Hemiëdrische Flächen wurden bisher nicht nachgewiesen. An der Luft bleiben die Salze unverändert, im Vakuum verlieren sie ihr Krystallwasser. Aus den Doppelsalzen wurde durch Ausfällung des Zinks mit H_2S, Verjagung des NH_3 durch Kochen mit Kalkwasser und Zers. des Kalksalzes durch H_2SO_4 die freie Säure hergestellt. Diese gab mit Zink aktives Zinklaktat, welches mit zwei Mol. W. krystallisiert, während das inaktive Salz drei Mol. W. enthält. $[\alpha]_D$ der wasserfreien Salze ist $\pm 7{,}74°$, der wasserhaltigen $\pm 6{,}83°$. Das inaktive Zinkammoniumlaktat enthält drei Mol. Krystallwasser, es zerfließt an der Luft unter

Zers., giebt an A. das Krystallwasser ab und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von den aktiven Salzen. Das basische Salz, welches sich aus der ammoniakalischen Lsg. des inaktiven Doppelsalzes bildet, hat die Zus. $Zn(C_3H_5O_3)_2.NH_3.2H_2O$; durch W. wird es unter Abscheidung von Zinkoxyd zersetzt. (J. Chem. Soc. London **63**. 1143—57. Univ. of St. Andrews. Oktober.) BODLÄNDER.

Wilhelm Königs, *Notiz über die Bildung von Trimethylbernsteinsäure aus Camphersäure.* Die Bildung von Dimethylmalonsäure aus Sulfocamphylsäure durch Oxydation (**93**. I. 943) veranlafste Vers. mit anderen Campherderivaten. *Camphersäure* liefert mit schwefelsaurer Chromsäurelsg. neben Camphoronsäure, Essigsäure und CO_2 auch 3% *Trimethylbernsteinsäure*, die BREDT auch durch langsame Dest. von Camphoronsäure in reichlicher Menge neben Isobuttersäure erhalten hat. — Campheroxim liefert mit HNO_2, neben einem N-haltigen Produkt, etwas Camphersäure und 10% Isocampheronsäure (**93**. I. 943). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2337—40. 23/10. [5/10.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Hans Stobbe, *Eine neue Synthese der Teraconsäure.* Natrium, bezw. Natriumäthylat bildet aus Bernstein- und Essigester nur *Succinylobernsteinsäureester*, nicht aber das erwartete Pentamethylenderivat $\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>CH.COOC_2H_5$. Aus Aceton und Bernsteinsäureester entsteht Teraconsäure, wahrscheinlich nach:

$$\begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix} + CH_3.CO.CH_3 \longrightarrow$$

$$(CH_3)_2.C(OH).CH.COOC_2H_5 \cdot CH_2.COOC_2H_5 \longrightarrow (CH_3)_2.C:CH.COOC_2H_5 \cdot CH_2.COOC_2H_5$$

also analog der Bildung von Paraconsäuren aus Bernsteinsäuren und Aldehyden. Erhalten wurden bisher 55% vom berechneten. Die Synthese verspricht eine Ergänzung der PERKIN'schen Synthese u. beweist von neuem die Teraconsäureformel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2312—19. 23/10. [31/7.] Leipzig. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

O. Michel und **E. Grandmougin**, *Über das m-Nitro-o-kresol (Nitro-4-methyl-1-benzenol-2) und Derivate desselben.* (Vgl. **91**. I. 245.) Das *Nitrokresol* entsteht bekanntlich neben Nitroindazol aus Nitrotoluidin und kann von diesem durch Ausfällen der alkal. Lsg. mit CO_2 getrennt werden, da es stärker sauer ist als dieses. So wurde festgestellt, dafs etwa 30% Nitroindazol und 70% Nitrokresol entstehen, wenn nach den früheren Angaben gearbeitet wird. Der F. des reinen Nitrokresols liegt bei 118°, nachdem es acetyliert, mit Wasserdampf destilliert und verseift ist. Neu dargestellt werden: *Acetylnitrokresol*, $C_9H_9NO_4$, Nadeln, F. 74°; *Benzoylnitrokresol*, $C_{14}H_{11}NO_4$, Nadeln aus sd. A., F. 126°; *o-Axo-p-nitrotoluol-m-nitro-o-kresol*, $C_{14}H_{12}N_4O_5$, braune Nadeln aus Anilin, F. 250—260° unter Zers.; *Acetat*, $C_{16}H_{14}N_4O_6$, braune Nadeln aus sd. Eg., F. 205°; *p-Axo-p-nitrotoluol-m-nitro-o-kresol*, $C_{14}H_{12}N_4O_5$, gelbe Nadeln aus sd. A., rote Nadeln aus Anilin; *Acetat*, $C_{16}H_{14}N_4O_6$, gelborange Nadeln aus Eg., F. 211°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2349—54. 23/10. [5/10.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.) WAGNER.

C. Böttinger, *Zur Kenntnis der Lagsäure.* (Vgl. **91**. I. 1033.) Beschrieben ist die Reinigung und ein Phenylhydrazinderivat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2327—29. 23/10. [1/10.] Darmstadt.) WAGNER.

J. U. Nef, *Über die 1,3-Diketone.* Die β- oder 1,3-Diketone, R—CO—CH_2—CO—R′ (COMBES, ferner CLAISEN und dessen Schüler **87**. 635; **89**. II. 28), sind in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten dem Acetessigäther durchaus analog. Sie sind einbasische Säuren und lösen sich schon in verd. Alkalicarbonaten.

Das ähnliche Verhalten der 1,3-Diketone und das der β-Ketonsäuren spricht für eine analoge Konstitution beider Körperklassen, und zeigten auch die Verss. des Vfs., daſs die 1,3-Diketone wie die β-Ketonsäureester (**92**. I. 20; **93**. II. 563) hydroxylhaltig sind, und daſs in deren Salzen das Metall an Sauerstoff gebunden ist.

Den Beweis hierfür liefern folgende Versuche: 1. Bei Behandlung von Natriumbenzoylaceton (in Ä.) mit 1 Mol. Chloracetyl in der Kälte resultieren *Benzoylaceton* (F. 63°) und zwei isomere Acetylderivate des Benzoylacetons, nämlich als Hauptprod. der Rk. *α-Benzoyl-β-acetoxypropylen* (I), $C_{12}H_{12}O_3$ (K. 170° bei 22 mm unter Abspaltung von etwas Essigsäure; gelbliches, schwach riechendes Öl von neutraler Natur), und ferner *α-Acetylbenzoyl-β-oxypropylen* (Acetylbenzoylisoacetylmethan) (II), $C_{12}H_{12}O_3$ (K. 167° bei 22 mm, F. 35°, farblose, sechsseitige, prismatische Tafeln, ll. in organischen Lösungsmitteln auſser in k. Lg., unl. in W.). Letzteres giebt ein charakteristisches *Kupfersalz* (F. 228° unter Zers., grünblaue Nadeln aus Bzl.). Die Rk. von Chloracetyl mit Natriumbenzoylaceton verläuft daher wie die mit Acetessigäther-, resp. Oxalessigäthersalzen in folgender Weise.

a. Direkte Ersetzung des Metalls; Hauptreaktion (60%):

$$\begin{array}{l} CH_3-CONa \\ \quad\;\; \| \\ \quad HC-COC_6H_5 \end{array} + Cl-COCH_3 = \overset{\text{I}}{\begin{array}{l} CH_3-COCOCH_3 \\ \quad\;\; \| \\ \quad HC-COC_6H_5 \end{array}} + NaCl.$$

b. Addition von Chloracetyl; Nebenreaktion (40%):

$$\begin{array}{l} CH_3-CONa \\ \quad\;\; \| \\ \quad HC-COC_6H_5 \end{array} + Cl-COCH_3 = \begin{array}{l} \quad\;\; Cl \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C-ONa \\ \quad\;\; | \\ \quad H-C-COC_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COCH_3 \end{array} =$$

$$\overset{\text{II}}{\begin{array}{l} CH_3-CONa \\ \quad\;\; \| \\ CH_3CO-C-COC_6H_5 \end{array}} + HCl.$$

Die bei b. sich abspaltende Salzsäure macht aus den Natriumsalzen vorzugsweise Benzoylaceton frei, weil α-Acetyl-β-oxypropylen die stärkere Säure ist.

2. Das freie Benzoylaceton besitzt eine Hydroxylgruppe — ist also identisch mit α-Benzoyl-β-oxypropylen. Erhitzen (170°; 8 Stunden) mit Essigsäureanhydrid (3 Mol.) führt nämlich Benzoylaceton in obiges α-Benzoyl-β-acetoxypropylen über.

3. Die Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylaceton ist der des Chloracetyls analog, nur tritt Addition in vorwiegender Menge ein, was bis jetzt beim Benzoylchlorid immer beobachtet wurde. Als Produkte wurden erhalten: a. *α-Dibenzoyl-β-oxypropylen (Dibenzoylisoacetylmethan)*, $CH_3-C(OH)=(C_6H_5CO)C(COC_6H_5)$ (F. 115°, farblose Nadeln aus absol. A.; starke Säure, swl. in k. A., l. in k. Sodalsg. und Natronlauge, unl. in Natriumdicarbonat), reagiert in Benzol- oder Toluollsg. selbst beim Kochen mit Natrium nicht; b. *α-Benzoyl-β-benzoyloxypropylen*, $CH_3-C(OCOC_6H_5)=H.C(COC_6H_5)$ (gelbl., sehr dickes Öl, neutral); c. *Benzoylaceton*.

4. Bei Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumacetylaceton bilden sich, wie beim Acetessigester (S. 563) vier Produkte, von welchen zwei, Acetylaceton und α-benzoyliertes Acetylaceton sauer und die beiden anderen neutral sind. Die Produkte sind: a. *α-Benzoylacetyl-β-oxypropylen*, $CH_3.C(OH)=(C_6H_5CO).C.(COCH_3)$ (F. 35°, sechsseitige, prismatische Tafeln), identisch mit obigem aus Natriumbenzoylaceton u. Chloracetyl erhaltenen α-Acetylbenzoyl-β-oxypropylen; b. *α-Benzoylacetyl-β-benzoyloxypropylen (dibenzoyliertes Acetylaceton)*, $CH_3.C(OCOC_6H_5)=(C_6H_5CO).C.(COCH_3)$ (F. 103°, farblose Nadeln aus A., gelbliche, flächenreiche Krystalle aus A., wl. in k. Ä., A.); c. sehr wahrscheinlich *Benzoat des Acetylacetons*, $CH_3.C(OCOC_6H_5)=HC$

($COCH_3$) (Öl, ll. in A., Ä.); d. *Acetylaceton (α-Acetyl-β-oxypropylen)*, $CH_3.C(OH)=HC(COCH_3)$.

5. Chloracetyl u. Natriumacetylaceton reagieren unter Bildung von drei Körpern, nämlich: a. *Acetylaceton;* b. *α-Diacetyl-β-oxypropylen (Diacetylisoacetylmethan)*, $(CH_3)C(OH)=(CH_3CO).C(COCH_3)$ (K. 104° bei 19 mm; K. 203—204° nicht ganz ohne Zers., farbloses, geruchlos Öl, zwl. in k. W., schwerer als W.), ist stärker sauer als Acetylaceton, giebt mit Fe_2Cl_6 tief dunkelrote Färbung; c. sehr wahrscheinlich das *Acetat* des *Acetylacetons*, $CH_3.C(OCOCH_3)=H.C(COCH_3)$ (K. 118—120° bei 22 mm unter Zers., neutrales, sehr unbeständiges, schwach nach Pfefferminze riechendes Öl), giebt mit Fe_2Cl_6 ganz schwache Rotfärbung.

6. Bei Einw. von Jodäthyl auf Silberacetylaceton (farblose, sehr lichtempfindliche Flocken) resultieren in etwa gleichen Teilen ein saures und neutrales Produkt, nämlich *α-Äthylacetylaceton*, $CH_3.C(OH)=(C_2H_5).C(COCH_3)$ (K. 175—180°, Öl, löslich in Natronlauge, identisch mit dem von Combes erhaltenen Körper) und höchst wahrscheinlich *α-Acetyl-β-äthoxypropylen*, $CH_3.C(OC_2H_5)=HC(COCH_3)$ (K. 175—180°, angenehm riechendes Öl, unl. in Alkalien, mit Fe_2Cl_6 keine Färbung).

Hier scheint demnach sowohl eine direkte Ersetzung des Silbers, als auch eine Addition von Jodäthyl stattzufinden.

Hinsichtlich der für das Benzoylaceton möglichen Formeln (III u. IV) sprechen

III

$CH_3.C.OH$
$\|$
$H.C.COC_6H_5$

α-Benzoyl-β-oxypropylen

oder

IV

$C_6H_5.C.OH$
$\|$
$H.C.COCH_3$

Acetylisobenzoylmethan

V

$CH_3.C=N$
$|\quad>N.C_6H_5$
$H.C=C-C_6H_5$

für die Formel (III) mit Ausnahme des Verhaltens gegen Phenylhydrazin (Knorr) alle bis jetzt bekannten Rkk. (Spaltung mittels Natronlauge in Natriumacetat und Acetophenon (E. Fischer u. Kugel), Verhalten gegen Ammoniak (**87**. 1136), Anilin (**87**. 1078), Hydroxylamin (**88**. 743). Der von Knorr (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 2136) gebrachte Konstitutionsbeweis erscheint nicht absolut sicher und kommt dem Reaktionsprod. mit Phenylhydrazin nach Vf. wahrscheinlich die Konstitution (V) zu.

Wie beim Acetessigäther, scheint also auch im Benzoylacetonmolekül der Angriffspunkt in allen Fällen die Hydroxylgruppe zu sein, u. bleibt das andere Ketonsauerstoffatom intakt. Selbst das α-Benzoyl-β-amidopropylen (VI) reagiert mit Hydroxylamin unter Ammoniakentwicklung und Bildung von Phenylmethylisoxazol (VII) (Smith, Inaug.-Diss.). Die verschiedenartige Funktion der beiden Sauerstoffatome im Benzoylaceton zeigt sich besonders im Verhalten gegen Essigsäureanhydrid.

VI

CH_3-C-NH_2
$\|$
$H-C-COC_6H_5$

VII

$CH_3-C=N$
$|\quad>O$
$HC=C-C_6H_5$

VIII

$CH-CO-CH$
$\|\qquad\|$
$CH-CO-CH$

Als Anhang weist Vf. auf das Verhalten von Acyl-, resp. Alkyloxyisocrotonsäureäther hin, welche Dibromide bilden, die sehr leicht, zuweilen spontan, HBr abspalten und die doppelte Bindung wieder herstellen. Durch dieses Verhalten wird die vom Vf. experimentell gewonnene Erklärung der Vorgänge bei der Einw. von Jodalkylen, resp. Säurechloriden auf Acetessigäthersalze bestätigt. Die doppelte Bindung verhält sich in diesen Verbb. wie eine elastische Feder, weshalb die Additionsprodd. außerordentlich leicht unter Wiederherstellung der doppelten Bindung HBr, resp. HCl abspalten. Damit verschwindet der Unterschied im Verhalten der Benzolderivate u. der Fettkörper. Es verhalten sich die drei Olefin- oder Doppelbindungen im Benzol genau wie die Äthylenbindung im Acetessigäther, nämlich wie elastische Federn,

indem sie mit Salpetersäure, Schwefelsäure, den Halogenen etc. zunächst unter Addition und nachheriger Abspaltung von W., Halogenwasserstoff etc. reagieren. Es geht demnach der Bildung von Substitutionsprodd. in der aromatischen Reihe die Entstehung von unbeständigen Additionsprodd. voraus. (Hinsichtlich solcher Additionsvorgänge s. **92**. I. 20; II. 475; **93**. II. 563.) Entsprechend verhalten sich die beiden im Benzochinon (VIII) vorhandenen Äthylenbindungen (**90**. II. 550). Ebenso erklärt sich das Verhalten von Phenolen und aromatischen Aminen gegen salpetrige Säure und Diazobenzolsalze (s. folgende Abh. von J. L. BRIDGE). Das Auftreten von o- und p-Oxybenzaldehyd bei der TIEMANN-REIMER'schen Rk. beruht auf einer gleichzeitigen Addition von Chlf. an die doppelten Bindungen α oder β des Natriumphenolates. Als weitere Beispiele führt Vf. das Auftreten von o- und p-Toluidin aus salzsaurem Methylanilin (bei 100°) bei der HOFMANN'schen Rk. und die Umwandlung von Pyridin-, resp. Chinolinammoniumjodiden in α- und γ-alkylierte Pyridine, resp. Chinoline (LADENBURG) an. (LIEBIG's Ann. **277**. 59—78. 23/9. [19/7.] Chicago. U. S. A. Kent. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

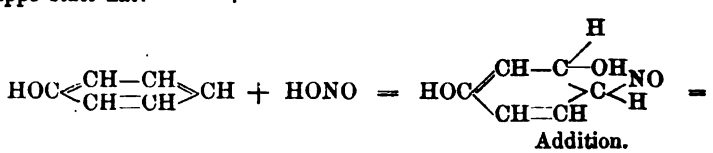
Arthur W. Palmer und **H. S. Grindley**, *Über die Oxydation von Pentamidobenzol.* Leitet man in eine Lsg. von 1 g Pentamidobenzolchlorhydrat u. 2 g Natriumacetat in 150 g W. 48 Stdn. lang Luft ein, so erhält man ein in allen Lösungsmitteln unl. Prod. von der Zus. $C_6H_7N_3O_2$, das Triamidochinon (?) oder Amidodiimidohydrochinon (?) sein kann. Mit HCl im Rohr verliert die Verb. 1 Atom Stickstoff als Chlorammonium, während das isomere Amidodiimidoresorcin Trioxychinon liefert. Pentamidotoluol liefert bei entsprechender Behandlung die Verb. $CH_3.C_6N_3O_2$, die etwas weniger unl. ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2304—7. 23/10. [4/8.] Illinois. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. L. Bridge, *Über die Äther des Chinonoxims (p-Nitrosophenols).* Viele früher als Nitrosokörper angesehenen Verbb. erwiesen sich als Isonitrosoverbb., und kam V. MEYER, auf Grund seiner Erfahrungen in der Fettreihe, zur Ansicht, daſs Verbb. mit einer an Kohlenstoff gebundenen Nitrosogruppe (—NO) überhaupt nicht existenzfähig seien. Von aromatischen Körpern sind nun wohl sicher einige als Nitrosokörper bekannt, so das *p*-Dinitrosobenzol (NIETZKI und KEHRMANN, **87**. 513) und das Nitrosobenzol (BAMBERGER, **93**. I. 738). Ferner isolierte WALLACH (**91**. II. 166) sowohl wahre Nitrosokörper, C—NO, wie auch Isonitrosokörper, und nimmt an, daſs in allen Fällen, in denen die Gruppe NO an ein Kohlenstoffatom tritt, welches schon Wasserstoff trägt, sie sich in =NOH umlagert; trägt das betr. Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom mehr, so ist eine Umlagerung von —NO in =NOH unmöglich.

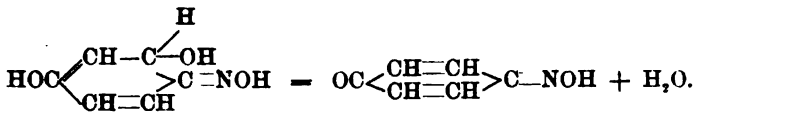
Hiernach sollte man erwarten, daſs das *p*-Nitrosophenol ein wahrer Nitrosokörper sei, es erfolgt jedoch die Darst. dieses Körpers aus Carbolsäure nicht einfach unter Abspaltung von W.:

$$HO.C_6H_4H + HONO = HOC_6H_4.NO + H_2O,$$

sondern es tritt zunächst Addition ein, indem die NO-Gruppe sich an ein mit Wasserstoff gebundenes Kohlenstoffatom lagert, worauf sofort die Umlagerung in die Isonitroso gruppe statt hat:



Addition.



Umlagerung in Isonitroso.

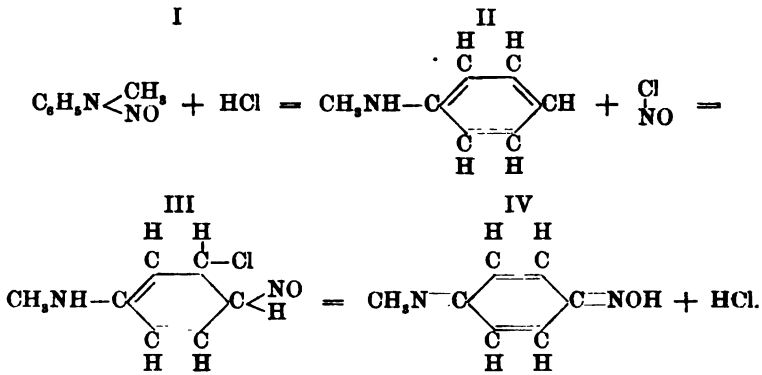
Das aus dem Umlagerungsprod. durch Abspaltung von W. resultierende Nitrosophenol muſs dann mit Chinonoxim identisch sein, was vom Verf. bewiesen wird.

Aus Natrium- wie auch aus Silbernitrosophenol entstehen mittels Jodalkylen und Säurechloriden Äther von der Konstitution $OC_6H_4(NOR)$, d. h. Chinonoximäther. Ebenso erwiesen sich die von WALKER dargestellten Benzoyl-, resp. Carboxäthyläther des Nitrosophenols als Chinonoximäther, $OC_6H_4(NOCOC_6H_5)$, resp. $OC_6H_4(NOCO_2C_2H_5)$. Letztere wurden direkt aus dem aus Natriumphenolat und Amylnitrit erhaltenen Natriumnitrosophenol mittels Benzoylchlorid, resp. Chlorkohlensäureäther dargestellt. Hieraus ergiebt sich für die Salze von Nitrosophenol die Konstitution $OC_6H_4(NOM)$, und daher für Nitrosophenol selbst die entsprechende Konstitution $OC_6H_4(NOH)$. Als weiterer Beweis hierfür resultiert beim Behandeln von Nitrosophenol mit Essigsäureanhydrid bei 100° glatt *Acetylchinonoxim*, $OC_6H_4(NOCOCH_3)$, F. 107°, hellgelbe Nadeln aus Lg., geruchlos; in Ä. und A. grüne Lsgg.), welches auch aus Silberchinonoxim und Chloracetyl entsteht.

Nitrosophenol ist also identisch mit Chinonoxim, und der ältere Name für diese Substanz zu verwerfen. Diese Substanz ist nicht tautomer, und die Chinonoximformel erklärt vollständig alle Rkk. des Körpers.

Die Äthyl- und Methyläther des Chinonoxims (s. u.) (gelbe, stark riechende Substanzen, mit Wasserdampf flüchtig, mit Halogenen geben sie Additionsprodd.) sind nicht dem Chinonoxim, wohl aber dem Benzochinon ähnlich. Daſs dieselben dennoch Äther von Chinonoxim sind, zeigt sich darin, daſs die aus α-Benzylhydroxylamin, resp. α-Methylhydroxylamin (1 Mol.) und Benzochinon quantitativ erhaltenen Äther $OC_6H_4(NOCH_2C_6H_5)$, resp. $OC_6H_4(NOCH_3)$ vollkommen mit den aus Natrium- oder Silbernitrosophenol durch Benzylchlorid, resp. Methyljodid gewonnenen Körpern identisch sind. Die Eigenschaften und die Beständigkeit des Chinons und seiner Derivate sind hauptsächlich durch die positive oder negative Natur des Moleküls bedingt. So ist z. B. *Methylchinonoxim*, $OC_6H_4(NOCH_3)$, gelb, flüchtig, von starkem Geruch und addiert zwei Atome Brom oder Cl, während *Chinondichlordiimid*, $(ClN)C_6H_4(NCl)$, farblos, geruchlos, sehr beständig ist und kein Brom addiert. Verbb. 1. *Methylchinonoxim*, $O^1.C_6H_4(NOCH_3)^4$ (F. 83°, gelbe Nadeln aus h. Lg., sll. in h. W., A. etc.), aus dem Silbersalz von Chinonoxim und Jodmethyl. — 2. Methylchinonoximdibromid, $C_7H_7NO_2Br_2$ (F. 123°, vierseitige Tafeln aus Lg., farblos), mittels Brom in Chlf.-Lsg. aus Methylchinonoxim. — 3. Methylchinonoximdichlorid, $C_7H_7Cl_2NO_2$ (F. 93°, farblos, rhombische Tafeln aus Lg.), wird durch Kochen der verd. alkoh. Lsg. glatt in Salzsäure und zwei isomere Methylchlorchinonoxime gespalten. Letztere sind: *Methyl-α-chlorchinonoxim*, $O{=}C_6H_3Cl(NOCH_3)$ (F. 123°, gelbe Nadeln aus Lg.; unl. in W.,) und *Methyl-β-chlorchinonoxim*, $C_7H_6NClO_2$ (F. 97°, Nadeln, leichter l. als die α-Verbb.). Beide Substanzen wurden direkt aus Chlorchinon und α-Methylhydroxylamin erhalten. — 4. *Äthylchinonoxim*, $OC_6H_4(NOC_2H_5)$ (F. 30°, ll. gelbe Tafeln aus Lg.; Geruch stark aromatisch), aus Silberchinonoxim und Jodäthyl. — 5. *Carbäthoxychinonoxim*, $OC_6H_4(NOCO_2C_2H_5)$ (F. 110°, gelbe, hexagonale Tafeln aus Lg.), aus Chlorkohlensäureäther und Silberchinonoxim. — 6. *Benzylchinonoxim*, $OC_6H_4(NOCH_2C_6H_5)$ (F. 63,5°, gelbe Tafeln aus Lg., unl. in Wasser; ll. in A. etc., geruchlos). — 7. Benzylchinonoximdichlorid, $OC_6H_4Cl_2(NOCH_2C_6H_5)$ (F. 64°, farblose, geruchlose, rhombische Tafeln aus PAe.). — 8. Benzylchinonoximdibromid, $OC_6H_4Br_2(NOCH_2C_6H_5)$ (F. 68°, farblose Tafeln aus Lg.) —

9. *Benzoylchinonoxim*, $OC_6H_4(NOCOC_6H_5)$ (F. 172—174°, geruchlose, hellgelbe Nadeln aus A.), am besten aus Natriumchinonoxim (alkoh. Lsg.) und Benzoylchlorid dargestellt (s. o.). — 10. Benzoylchinonoximdichlorid, $C_{13}H_9Cl_2NO_3$ (F. 165°, farblose Prismen aus Eg.), wird beim Kochen der verd. alkoh. Lsg. in Salzsäure und die isomeren Verbb. Benzoyl-α-chlorchinonoxim, $OC_6H_3Cl(NOCOC_6H_5)$ (F. 197°, gelbe Nadeln aus Eg. swl. in A.) und Benzoyl-β-chlorchinonoxim, $OC_6H_3Cl(NOCOC_6H_5)$ (F. 162°, gelbe Nadeln, l. in Alkohol) gespalten. — 11. Benzoylchinonoximdibromid, $OC_6H_4Br_2(NOCOC_6H_5)$ (F. 145—146° unter Zers., farblose Prismen aus Eg.), wird analog dem Dichlorid beim Kochen mit verd. A. in HBr und zwei Isomere $C_{13}H_9BrNO_3$ von den FF. 158° (in A. leichter l.) und 171° (in A. schwerer l.) gespalten. — 12. Benzoyldibromchinonoxim, $OC_6H_3Br(NOCOC_6H_5)$ (F. 191°, gelbe Nadeln). — 13. Aus Natrium-*p*-nitrosodiphenylamin und Benzoylchlorid, resp. Chlorkohlensäureäther erhielt Verf. *Benzoyl-p-nitrosodiphenylamin*, $C_{19}H_{14}N_2O_2$ (F. 156° hellbraune Nadeln aus A.), resp. *Carbäthoxy-p-nitrosodiphenylamin*, $C_{15}H_{14}N_2O_3$ (F. 89°, rotbraune Tafeln aus Ligroin). Die Umwandlung von aromatischen Nitrosoaminen in *p*-Nitrosokörper (O. Fischer und Hepp) ist keine molekulare Umlagerung. Das Methylanilinnitrosoamin (I) spaltet sich bei Einw. von alkoh. Salzsäure zunächst in Methylanilin (II) und Nitrosylchlorid, welch' letzteres sich dann an eine der drei doppelten Bindungen addiert (III), worauf unter HCl-Abspaltung die Umwandlung in die Isonitrosoverb. (IV) statt hat.



Liebig's Ann. **277**. 79—104. 23/9 [19/7.] Chicago. Kent. chem. Univ. Lab. und Clark Univ.) Wachter.

F. D. Chattaway, *Phenylnaphtaline. I. α-Phenylnaphtalin.* Um die Konstitution jedes der beiden möglichen Phenylnaphtaline sicher festzustellen, wurde *α-Phenylnaphtalin* nach verschiedenen einwandsfreien Methoden dargestellt. Die beste Ausbeute, 40%, gab die Einw. von α-Chlornaphtalin auf Bzl. in Ggw. von Aluminiumchlorid. Es bildet sich daneben eine kleine Menge β-Phenylnaphtalin, die wahrscheinlich von der Ggw. von etwas β-Chlornaphtalin im α-Derivat herrührt. Weniger gut ist die Ausbeute bei Anwendung von α-Bromnaphtalin oder von Chlorzink an Stelle von Chloraluminium. α-Phenylnaphtalin wird auch in geringer Menge gebildet, wenn α-Bromnaphtalin und Brombenzol mit Natium erhitzt werden. In etwas gröfserer Ausbeute entsteht es beim Erwärmen von α-Bromnaphtalin mit Quecksilberdiphenyl und Magnesium auf über 400° im geschlossenen Rohr. Hierbei wird das Quecksilber metallisch abgeschieden, Quecksilberphenylbromid und Diphenyl bilden sich nicht, wohl aber ziemlich viel Naphtalin. Beim Erwärmen von Brombenzol mit Naphtalin in Ggw. von Aluminiumchlorid bildet sich nur α- und kein β-Phenylnaphtalin, aufserdem eine schön krystallisierende, bei 178° schm. Verb., die

wahrscheinlich ein höher phenyliertes Naphtalin ist. (J. Chem. Soc. London **63**. 1185—90. Birmingham Mason Coll. Oct.) BODLÄNDER.

C. Graeber, *Über die Farbe des Acenaphtylens.* Die Verb. behält unter allen Umständen ihre gelbe Farbe. Da Acenaphten und Acenaphtylenbromid farblos sind, so wird die Färbung von der Atomgruppe >C:C< abhängen, die sich im Acenaphtylen und dem gleichfalls gefärbten Dibiphenylenäthan findet:

$C_6H_4 > C{=}C < C_6H_4$
$C_6H_4 \qquad\qquad C_6H_4$

ARMSTRONG's Versuch (**92**. II. 145. 923), die Farbe des Dibiphenylenäthans durch eine andere — chinonartige — Konstitutionsformel zu erklären, ist beim Acenaphtylen ausgeschlossen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2354—55. 23/10. [9/10.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. Markownikoff und **A. Reformatsky**, *Bulgarisches Rosenöl* (vgl. ECKART, **91**. II. 579). Vff. trennen in unverfälschten Proben das Stearopten vom Elaeopten durch Ausfrierenlassen bei sinkenden Temperaturen. Das *Elaeopten* wird durch wiederholte Dest. gereinigt und hat dann K_{759}. 224,7°, D^{20}_{20}. 0,878 46, D^{20}_{4}. 0,874 98. Verfasser halten das Elaeopten für einen Alkohol der Formel $C_{10}H_{20}O$, und zwar auf Grund a. der Analysen des *Roseols* und seines Essigäthers, $C_{10}H_{19}O.CO.CH_3$, K. 235—236°, b. der Molekularrefraktion, welche in der Formel des Roseols nur eine Doppelbindung anzeigt, c. auf Grund der Addition von 2 Atomen Brom, d. auf Grund der Oxydation des Roseols, bei welcher ein *Glycerin*, $C_{10}H_{19}(OH)_3$, K. 240°, D^0_0. 1,0445, D^{20}_0. 1,0343, entsteht, dessen Triacetin, K_{40}. 215—220°, unl. in W., zll. in A. und Ä. ist; e. deshalb, weil die Vff. mit wasserentziehenden Mitteln keine Terpene erhalten haben. Das *Stearopten*, F. 36,5—36,8°, E. 34°, K. 350—380°, ist nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ein gesättigter KW-stoff der fetten Reihe $C_{16}H_{34}$. (J. pr. Chem. **48**. 293—314. 16/9. Moskau. Univ.-Lab.) FROMM.

S. Cannizzaro, *Über die Konstitution der santonigen Säure.* Während desmotroposantonsaures Kali mit KHO auf 360° erhitzt Propionsäure, Dimethylnaphtol und H liefert, entsteht bei 220° ein dem Desmotrosantonin isomeres Lacton, das *Isodesmotroposantonin*, F. 187—188°, $[\alpha]_D$ + 127,55°. Es hat dieselbe Strukturformel wie Desmotroposantonin, enthält besonders beide Phenolhydroxyle im Dimethylbenzolring etc. Durch nascierenden H entsteht die der desmotroposantonigen Säure isomere isodesmotroposantonige Säure, die das linksdrehende optische Isomere der santonigen Säure ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2311—12. 23/10. [1/10.]. Rom Univ.-Lab.) WAGNER.

Physiologische Chemie.

E. Schulze und **S. Frankfurt**, *Das Vorkommen von Betaïn und Cholin in Malzkeimen und im Keim des Weizenkorns.* Vff. beschreiben die Methode der Darstellung und der Identifizierung der genannten Basen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2151—55. 25/9. [11/8.] Zürich.) SACHSSE.

Nienhaus, *Die Bildung der violetten Pflanzenfarbstoffe.* Als Objekt diente zunächst Solanum nigrum, von welchem ein Zweig mit Blüten, unreifen und reifen Früchten vorlag. Die für das Auge noch völlig grünen, unreifen Früchte sind mit der Griffelbasis gekrönt. Ein an dieser Stelle genommener Schnitt zeigte u. Mikr.

von der Basis ausgehend, schöne violette Färbung, während die Früchte nur an den Spaltöffnungen und äufseren Wunden beginnende Färbung aufwiesen. Die Färbung wird also durch Luftzutritt eingeleitet. Der Farbstoff der reifen, schwarzen Früchte ist unl. in Ä., Chlf., A. etc., wird jedoch l. auf Säurezusatz. In saurer Lsg. ist der Farbstoff violettrot, auf Zusatz von NH_3 wird er grün, auf Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ blauviolett. Vf. glaubt, dafs der Farbstoff dadurch entsteht, dafs sich aus dem NH_3 und der CO_2 der Luft Carbaminsäure bildet und diese die Farbänderung des Grün in Violett bewirkt. Trocknet man die scharlachroten Blumenblätter von Papaver Rhoeas an der Luft, so nehmen sie bekanntlich eine schmutzigviolette Farbe an; trocknete Vf. dagegen dieselben mit einer durch konz. H_2SO_4 gewaschenen Luft, so trat keinerlei Mifsfärbung auf. O ist also nicht die Ursache des Farbenwechsels, sondern vielmehr NH_3 in Verb. mit CO_2 der Luft. Die Verss. werden fortgesetzt. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **31**. 371—72. 371—72. [20/9.* Basel.].) HEFELMANN.

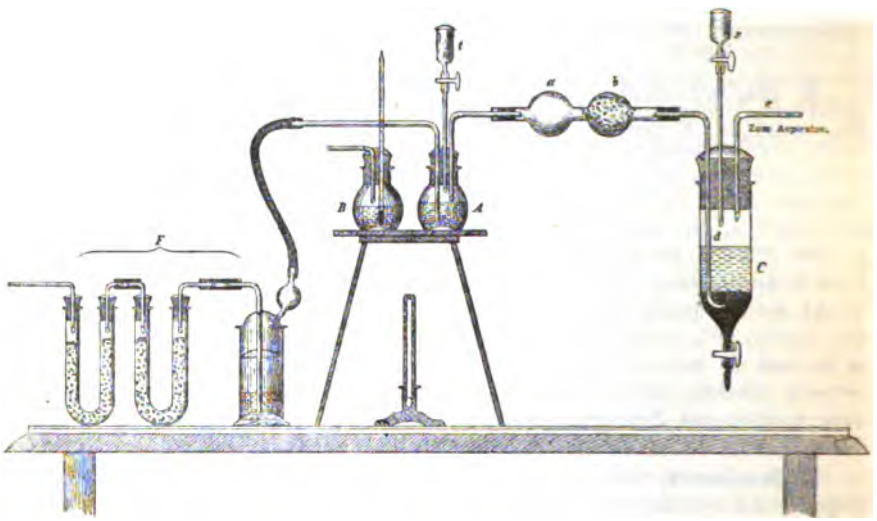


Fig. 109.

E. Wrampelmeyer, *Über den Fluorgehalt der Zähne.* Vf. suchte den F-Gehalt zu bestimmen, um festzustellen, ob der F-Gehalt mit der Haltbarkeit der Zähne in irgendwelchem Zusammenhange stehe. Fürst SALM-HORSTMAR wies 1861 an nur einzelnen Versuchspflanzen nach, dafs bei Abwesenheit eines Fluorsalzes normale Fruchtbildung und Reife bei Gerste nicht möglich sei. S. GABRIEL (**92**. II. 1045) hatte nur minimale Mengen F in den Zähnen nachweisen können, Vf. möchte jedoch diese Angaben bezweifeln unter Hinweis auf die Beobachtungen TAMMANN's, der beim Glühen F-haltiger Stoffe auch bei Ggw. von Carbonaten F-Verluste nachweisen konnte. — Vf. bediente sich des CARNOT'schen Apparates (Fig. 109). *A* ist der etwa 150 ccm fassende Zers.-Kolben, in *C* befinden sich über Hg, das die Mündung von *d* bedeckt, 20 ccm wss. 10%ig. Lsg. von KF, *e* führt aus *C* zum Aspirator, um einen in *F* durch Natronkalk, $CaCl_2$ und H_2SO_4 getrockneten Luftstrom durch den Apparat zu saugen. Zwischen *A* u. *C* ist eine 2-Kugelröhre, deren eine Kugel *a* leer ist und zur Kondensation mitgerissener H_2SO_4 dient, die andere *b* enthält $CuSO_4$-Bimsstein zur Absorption von HCl-Dämpfen. *B* ist der FRESENIUS'sche Temperaturkolben und enthält 40 ccm H_2SO_4. — Ausführung: Zunächst wird der ganze Apparat

durch Flamme und trockenen Luftstrom getrocknet. Die Substanz, die durch konz. H_2SO_4 zers. sein muſs, jedoch Carbonate und organ. Substanzen enthalten darf, soll etwa 0,1 g F liefern. Sie wird im Stahlmörser fein zerrieben, mit 5 g feinsten Quarzpulvers innig gemischt u. darauf in *A* gebracht. Nun fügt man 40 ccm konz. H_2SO_4 durch den Glashahntrichter *t* hinzu und erwärmt unter Durchsaugen von Luft *A* und *B* auf höchstens 160°. *A* wird von Zeit zu Zeit umgeschwenkt. Nach $1^1/_2$—2 Stdn. ist die Zers. beendet. SiF_4 ist nun in Gefäſs *C*, das zur Beschickung mit KF-Lsg. den Glashahntrichter *s* trägt und wegen der Weiterbehandlung des kaum sichtbaren suspendierten Nd. unten spitz ausgezogen und mit Glashahn versehen ist. Man kann auf diese Weise Hg leicht von der Fl. mit dem Nd. trennen. Der Nd. wird mit höchstens 80 ccm W. in eine Porzellanschale gespült und dann mit 100 ccm 96%ig. A. versetzt und umgerührt. Nach einigen Stunden wird durch ein bei 110° getrocknetes und darauf tariertes Filter filtriert, mit 50%ig. A. ausgewaschen, bis $BaCl_2$ keinen Nd. mehr giebt, bei 110° getrocknet und als K_2SiF_6 gewogen. Blinde Verss. mit käuflichem, reinem K_2SiF_6 ergaben 93,8—93,5% K_2SiF_6.

Um zu ermitteln, ob sich kranke und gesunde Zähne durch ihren F-Gehalt unterscheiden, untersuchte Vf. gesunde und kranke Zähne von Erwachsenen und Kindern in Mustern, die im natürlichen Verhältnis aus je 4 Backzähnen, je 2 Schneidezähnen und je 1 Eckzahn bestanden.

	Zähne von Erwachsenen		Zähne von Kindern	
	gesunde	kranke	gesunde	kranke
F	1,37%	1,16%	0,65%	1,40%

Aus dem F-Gehalt läſst sich hiernach die Gesundheit der Zähne nicht ableiten. (Z. anal. Chem. **32**. 550—53. Wageningen. Rijkslandbouwproefstation.) HEFELM.

Alexander Poehl, *Zur Erklärung der Wirkung des Spermins als physiologisches Tonicum auf die Autointoxikationen.* Das Spermin ist nicht nur ein Bestandteil der männlichen Reproduktionsorgane, sondern kommt auch als normaler Bestandteil des weiblichen Organismus vor. Es findet sich in der Prostata und den Testikeln, ferner in der Schild-, Thymus- und Bauchspeicheldrüse, sowie in der Milz und den Eierstöcken; es zirkuliert unter normalen Bedingungen als physiologischer Bestandteil des Blutes. Das Spermin ist als Leukomaïn aufzufassen, übt einen ausgesprochenen Einfluſs auf Oxydationsvorgänge aus und besitzt die Eigenschaft, durch katalytische Wirkung die durch verschiedene Momente herabgesetzte Oxydationsfähigkeit des Blutes wieder herzustellen und die sogen. „intraorgane Oxydation" zu fördern. Vf. führt für diese Fähigkeit des Spermins einzelne Beispiele an, so die Oxydation des Mg zu MgO in wss. Lsg. von Metallchloriden; die durch Einw. chem. Agenzien herabgesetzte Oxydationsfähigkeit des Blutes wird unter dem Einfluſs von Spermin wieder hergestellt u. dgl. m.

Vf. hat ferner nachgewiesen, daſs durch Sperminjektionen entweder eine direckte Vermehrung des Harnstoffes mit gleichzeitiger Verringerung der Leukomaïnmenge oder anfangs eine Vermehrung der letzteren, ohne wesentliche Veränderung des Harnstoffquantums erzielt wird, worauf eine Vermehrung des Harnstoffes mit gleichzeitiger Verringerung der Leukomaïne folgt. Cholerabacillen geben bei Ggw. von Spermin keine „Cholerarotreaktion", weil die Reduktion der Nitrate zu Nitriten verhindert wird. Die tonische Wirkung des Spermins beruht hauptsächlich auf einer Erhöhung der intraorganen Oxydationsprozesse. Das Vorkommen der Sperminphosphat-(LEYDEN-CHARCOT'schen) Krystalle ist stets in solchen Krankheitsfällen konstatiert worden, bei welchen diese Art der Prozesse herabgesetzt ist. Das Sperminphosphat kommt auch in einer amorphen Modifikation vor, u. die Ggw. dieses amorphen, wl. Sperminsalzes erklärt es auch, weshalb in gewissen Fällen das Spermin keine Wirkung auf die intraorganen Oxydationen ausübt, und zwar nicht allein in einzelnen Organen

und Geweben, sondern zuweilen auch im gesamten Organismus. Das Spermin besitzt in Ggw. freier Säuren im Blut nicht die oxydierende Wirkung, die es bei alkal. Rk. ausübt. Hierauf beruht die inaktive Form des amorphen Sperminphosphates. Vf. schreibt die günstigen Resultate einiger Mineralwasserkuren der Hebung der Blutalkaleszenz mit entsprechender Aktivierung des Spermins und der infolge dessen bedingten Fortschaffung der Leukomaïne aus den Geweben zu; es wird dabei die Autointoxikation beseitigt.

Das Spermin ist nicht etwa als Spezifikum für irgend eine Krankheit anzusehen, sondern als ein Mittel, um die intraorgane Oxydation zu heben; es ist ein physiologisches Tonicum. (Berl. klin. Wchschr. 1893. Nr. 36; Sep. MERCK. Darmstadt.)

PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Woulff, *Über das spezifische Gewicht isomorpher Körper.* Der Vf. stellt das Gesetz auf, dafs die spezifischen Gewichte isomorpher Körper unter einander entweder gleich sind oder Multipla oder Submultipla mit einfachen rationalen Faktoren darstellen. Als Beweis für die Richtigkeit seines Satzes führt er die D. von 39 in 13 isomorphe Reihen gehörige Körper auf, aus denen wir als Beispiele die Körper dreier Reihen aufführen:

	D.		D.
I. K_2SO_4	2,67 : 1 = 2,67	II. $AgNO_3$	4,35 : 4 = 1,09
K_2CrO_4	2,63 : 1 = 2,63	$AgClO_3$	4,40 : 4 = 1,10
Na_2SO_4	2,67 : 1 = 2,67	$AgBrO_3$	6,20 : 5 = 1,04
Ag_2SO_4	5,40 : 2 = 2,70	$AgJO_3$	5,40 : 5 = 1,08
K_2SeO_4	3,05.$^7/_8$ = 2,67	III. $CaCl_2$	2,20 : 1 = 2,20
$(NH_4)_2SO_4$	1,77.$^8/_2$ = 2,66	$SrCl_2$	2,96.$^3/_4$ = 2,22
$(NH_4)_2CrO_3$	1,89.$^7/_8$ = 2,65	$BaCl_2$	3,70.$^3/_5$ = 2,22.

(C. r. **116**. 1400—2. 12/6.* Paris.) NIES.

W. E. Hidden, *Mineralogische Notizen.* 1. *Durchsichtiger Xenotim von Alexander County, Nordcarolina.* Unter den Waschrückständen, die das Material eines stark zertrümmerten Quarzganges lieferte, waren viele Monazite und auch einige sehr durchsichtige, glänzende Xenotime. Der gröfste unter den Krystallen mafs 3 zu 11 mm, für die Messung geeignet waren einige kleinere, 1 zu 2 mm grofs. An Formen kamen (110), (111) und vielleicht (331) zur Beobachtung, ebenso Zwillingsbildungen. Von S. L. PENFIELD angestellte Messungen ergaben in genügender Übereinstimmung mit den früheren von VOM RATH und KLEIN 82° 18′ und 55° 26,5′ für die Pyramidenwinkel.

2. *Jarosit aus den Jarilla Mountains, Doña Ana County, Neumexiko.* Kleine hexagonale, aus (0001), (1011) und (0221) bestehende Krystalle wurden durch eine von PENFIELD ausgeführte qualitative Analyse als Jarosit bestimmt, waren aber wegen schlechter Flächenbeschaffenheit nicht meſsbar. Sie kommen auf Kupfererzen der Shoo-ah-me (indianischer Name für Türkis) -Grube vor.

3. *Grüner Xenotim aus dem Golddistrikt von Brindletown, Burke County, Nordcarolina.* Unter dem Trümmermaterial der Goldsande (nach der primären Lagerstätte aber unbekannt) kommen graubraune, undurchsichtige Xenotimkrystalle mit deutlicher prismatischer Spaltbarkeit, gewöhnlich unter 1 g schwer, in einzelnen Fällen aber über 2 cm grofs, gelegentlich auch in Form polysynthetischer Aggregate vor. Im Inneren der gröfseren Krystalle wurde eine grüne, durchsichtige bis durchscheinende Varietät des Xenotims gefunden, zu der sich die braune wohl als ein durch Aufnahme

von W. etc. verändertes Prod. verhält. Als eine für die Spezies bisher unbekannte Rk. wird die Löslichkeit in heifser Salzsäure angegeben. L. G. EAKINS analysierte sowohl den grünen (A) wie den braunen (B) Xenotim. Obgleich das Material für beide Analysen sorgsamst ausgesucht war und einen durchaus homogenen Eindruck machte, ergeben die Unterss. kein einfaches Verhältnis und fallen besonders dadurch auf, dafs der gefundene Gehalt an P_2O_5 nicht einmal hinreicht, die Basen der Yttrium-Erbiumgruppe zu decken. Es wird infolgedessen angenommen, dafs SiO_2 nicht als Verunreinigung vorhanden ist, sondern dafs Xenotim als Silicophosphat aufzufassen sein dürfte. Aufserordentlich schwankend ist der Gehalt an ThO_2: während die analysierten Proben nur Spuren ergaben, lieferten andere Stücke von derselben Lokalität einmal 2,36%, das andere Mal sogar über 4% ThO_2. A. ROWLAND wies aufserdem spektralanalytisch einen relativ hohen Gehalt an Scandium nach. Für die oben ausgesprochene Ansicht, dafs die braune Varietät als die den grünen Kern umhüllende ein Umwandlungsprodukt ist, spricht namentlich der höhere Gehalt an W., während auffallenderweise gerade der grüne Xenotim ärmer an Fluor ist. — A. grüner, B. brauner Xenotim.

	SiO_2	ZrO_2	UO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	La_2O_3[1]	R_2O_3[2]	CaO
A.	3,46	1,95	4,13	0,77	0,65	0,93	56,81	0,21
B.	3,56	2,19	1,73	1,57	2,79	0,77	55,43	0,19

	P_2O_5	F	H_2O	Summe
A.	30,31	0,06	0,57	99,85
B.	29,78	0,56	1,49	100,06[3]).

[1]) Und Di_2O_3. — [2]) Yttrium-, Erbium-, Scandium- etc. Oxyde; Molekulargewicht = 260. — [3]) Rest (nach Abzug einer dem F. äquivalenten Menge von O) = 99,83. — $D^{24,3}$. A. = 4,68; B. = 4,46.

(Am. J. Science. SILLIMAN (3) **46**. 254—57. 1/10.) NIES.

S. L. Penfield, *Über einige Mineralien aus den Mangangruben von St. Marcel, Piemont, Italien.* 1. *Alurgit.* Der schon 1865 von BREITHAUPT beschriebene, aber bislang nicht analysierte tiefrote Glimmer ist monoklin und nach der Basis spaltbar, aber nicht so vollkommen, wie Muskovit. Die Tafeln sind teils optisch einaxig, teils zweiaxig, eine Erscheinung, die ebenfalls schon von BREITHAUPT beobachtet wurde und ihn zur Annahme zweier verschiedener Glimmerarten bestimmte, während PENFIELD die Einaxigkeit vielmehr auf Zwillingsbildung zurückführt, da sich beide Erscheinungen gelegentlich an einer und derselben Platte vorfinden, und da die sonstigen Rkk. beider Partien durchaus übereinstimmen mit Ausnahme der Ätzfiguren, die bei zweiaxigen Tafeln einen monoklinen Charakter haben, dagegen bei den einaxigen drei- und sechsseitig sind, wie sie BAUMHAUER (1875) vom Muskovit und Biotit beschreibt. Die Schlagfigur ist ein regelmäfsiger sechsstrahliger Stern. Das W., das die Analyse (Nr. 1a.) angiebt, mufs als Konstitutionsw. aufgefafst werden, da bei sweistündigem Erhitzen bis zu 300° nur 1,39% entweichen. Als Formel stellt PENFIELD, indem Fe_2O_3 und Mn_2O_3 zu Al_2O_3, MnO zu MgO und Na_2O zu K_2O umgerechnet wird, $R^I_2(AlOH)_2Si_4O_{11}$ (worin R^I = MgOH, K und wenig H ist) oder noch besser $HR_2(AlOH)AlSi_4O_{12}$ auf. Die intensiv rote Färbung ist auf Mn_2O_3 zurückzuführen, dessen bedeutend stärkere färbende Kraft gegenüber derjenigen von MnO hervorgehoben wird, wie denn der Rhodonit trotz seiner etwa 50% MnO von viel blässerer Farbe ist. Der nächste Verwandte unter dem Glimmer ist der Lepidolith.

2. *Natriumreicher Pyroxen (Jadeït).* Der Alurgit ist in einen aschgrauen, etwas rötlichen Pyroxen, der aus prismatischen Aggregaten, aber ohne Krystallflächen besteht, eingebettet, auf welchen sich die Analysen Nr. 2a bis c beziehen. Das Material

zeigte nämlich eigentümliche Unterschiede in der D., weshalb beide Proben wegen etwaiger Differenzen in der Zus. getrennt analysiert wurden. Die Resultate, für die unter c Mittelwerte gegeben sind, beweisen aber die volle Identität beider Proben. Man kann aus den Analysen eine isomorphe Mischung von 28,8% Diopsid, $MgCa(SiO_3)_2$, 35,7% Jadeït, $NaAl(SiO_3)_2$, 32,5% Akmit, $NaFe(SiO_3)_2$, und 3,0% des Silikats $NaMn(SiO_3)_2$ berechnen.

3. *Violan.* Die Analysen dieser BREITHAUPT'schen Spezies (DAMOUR 1862, PISANI 1874 und SCHLUTTIG 1884) hatten so verschiedene Resultate ergeben, daſs eine erneute Unters. am Platze schien, deren Resultate auf eine isomorphe Mischung von 90,8% Diospid, $MgCa(SiO_3)_2$, 4,1% Jadeït, $NaAl(SiO_3)_2$, 2,4% Akmit, $NaFe(SiO_3)_2$, und 2,7% des Silikats $NaMn(SiO_3)_2$ bezogen werden. Die von IGELSTROEM (**89**. II. 891) geäuſserte Vermutung einer Identität des Violans mit seinem *Anthochroit* von Jakobsberg wird hierdurch nicht bestätigt.

1. *Alurgit*, D. 2,835—2,849: a. Analyse; b. Umrechnung. — 2. *Jadeït;* a. und b. Analysen, a. D. 3,338—3,382, b. D. 3,257—3,338; c. Mittel. — 3. Violan. D. 3,237—3,272.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1 a.	53,22	21,19	1,22	0,87	0,18	6,02	—	0,34	11,20	5,75	99,99
b.	53,57	22,68	—	—	—	6,16	—	—	11,80	5,79	100
2 a.	54,39	9,93	11,78	1,21	0,66	5,01	7,29	9,40	0,24	0,38	100,29
b.	54,78	9,56	12,19	0,92	0,50	5,06	7,19	9,24	0,24	0,35	100,03
c.	54,59	9,74	11,99	1,06	0,58	5,03	7,24	9,32	0,24	0,37	100,16
3.	53,94	1,00	0,86	0,88	0,36	16,63	23,80	1,22	0,05	0,66	99,40.

(Am. J. Science. SILLIMAN [3] **46**. 288—95. 1/10. [Jun.] New-Haven. Sheffield Scient. School. Lab. f. Min. u. Petr.) NIES.

A. Gautier, *Über einige natürliche Phosphate: Brushit und Minervit.* 1. *Brushit.* Die Arbeit ist eine Fortsetzung der früheren Unterss. (Seite 238) der Phosphatvorkommnisse in der Minervahöhle im Departement l'Herault und giebt zunächst die folgenden 3 Analysen, aus denen nach Abzug beigemengten Calciumcarbonats und Thons die Werte unter Nr. 4 berechnet werden, die der Formel $(CaHPO_4)_2.3H_2O$ (berechnet unter Nr. 5) gut entsprechen. Es ist dieselbe, welche MOORE und JULIEN (1864) ihrem *Metabrushit* beilegten, den sie zusammen mit Brushit, $CaHPO_4.2H_2O$, auf Sombrero auffanden. Da GAUTIER geneigt ist, die Diff. im Gehalt an W., im Brushit und Metabrushit als unwesentlich und als eine Folge verschiedenartiger Behandlung des Materials vor dem Analysieren zu betrachten, so rechnet er seinen Fund nicht zum Metabrushit, sondern zum Brushit. In der Minervahöhle bildet das Mineral teils pulverige, weiſse bis hellbraune Massen, teils gröſsere Blöcke, die dann meist noch im Inneren Reste des noch nicht vollkommen umgewandelten Numulithenkalkes enthalten, teils krystallinische Krusten, die fast gänzlich aus dreieckigen, gelegentlich abgestumpften Tafeln bestehen, wie sie ähnlich auch vom Brushit von Sombrero beschrieben werden.

1. und 2. Das Material war vor der Analyse während 18 Monaten in trockener Luft aufbewahrt worden. — 3. Sofort nach der Auffindung analysiert. — 4. Mittel aus Analyse Nr. 1 und 2 nach Abzug der Verunreinigungen. — 5. Werte der Metabrushitformel, die GAUTIER auch für Brushit annimmt.

	P_2O_5	CaO	MgO	Al_2O_3	SO_3	CO_2	X[1])	Y[2])	Glühv.	Summe
1.	41,41	34,04	Spur	1,70	Spur	1,35	0,15	Spur	21,53	100,18.
2.	40,58	33,42	Spur	2,10	Spur	1,20	0,76	Spur	21,92	99,98

[1]) Quarz und Thon. — [2]) Eisen und Nitrate.

	P_2O_5	CaO	MgO	Al_2O_3	SO_3	CO_2	X	Y	Glühv.	Summe
3.	40,05	30,70	Spur	1,94	Spur	Spur	0,04	Spur	27,05 [1])	99,75
4.	43,00	34,08	—	—	—	—	—	—	23,36	100,44
5.	43,55	34,36	—	—	—	—	—	—	22,09	100.

[1]) Hiervon 19,17 % unter 160° entweichend.

2. *Minervit.* Eine milchweiße Masse bildet eine 0,15 m breite Ader im Gestein der Höhle; die teigige Beschaffenheit bringt es mit sich, daſs sie unter dem Gesteinsdruck herausgepreſst wird, während sie an der Luft sehr bald erhärtet. U. Mk. wird sie als ein Gemenge eines mikrokrystallinischen Körpers mit Quarzsand und Thon erkannt. Das Phosphat bezieht GAUTIER auf die Formel $Al_2(PO_4)_2.7H_2O$, spricht ihm aber auſserdem einen Gehalt von 3,8 bis 4,0% CaF_2 zu. Zwei Analysen ergaben:

$Al_2(PO_4)_2$	Al_2O_3 [1])	$Fe_2(SO_4)_2$	$Mg_2(PO_4)_2$	CaF_2
52,35	4,71	0,24	Spur	2,00
57,30	3,10	0,41	1,17	2,29

$Cl.SO_3$	H_2O [2])	HO [3])	X [4])	Snmme
Spur	21,40	7,89	11,60	100,09
Spur	22,74	5,92	7,38	100,31.

[1] In Säuren l. Überschuſs von Al_2O_3. — [2]) Bis 180°. — [3]) Glühverlust. — [4]) Quarzsand und Thon.

3. *Aluminiumphosphat von Guyana.* GAUTIER veröffentlicht bei dieser Gelegenheit folgende, von A. CARNOT ausgeführte und vermutlich ebenfalls auf die Formel $Al_2(PO_4)_2$ zu beziehende Analyse eines rötlichen, in Knollen vorkommenden Phosphats von einer der Inseln von Guyana:

P_2O_5	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	H_2O [1])	Thon	Summe
34,88	28,60	0,80	0,15	9,00	24,00	2,00	99,43.

[1]) Und Fluor.

(C. r. **116**. 1171—77. 23/5*. Paris.) NIES.

A. Des Cloizeaux und **A. Lacroix**, *Über den Phenakit von St. Christophe, Oisans.* LÉVY hatte (1837) farblose Krystalle, die angeblich mit dem Anatas im Dauphiné vorkamen, als farblosen Turmalin beschrieben, welche Bestimmung MARIGNAC (1847) bestätigte, während MILLER (1852) auf den auffallenden Umstand hinwies, daſs keine der beschriebenen Formen schon vom Turmalin bekannt sei, wohl aber diese sämtlich auf solche des Phenakits sich beziehen lieſsen. Während dann SELIGMANN (1882) wegen einer groſsen Ähnlichkeit des Vorkommens mit demjenigen aus dem Valais die Richtigkeit der Etikettierung in Zweifel zog, liefern die Vff. durch eine Stufe aus einer alten, sicher aus dem Dauphiné stammenden Sammlung den sicheren Nachweis, daſs es sich um Phenakit handelt. Die Krystalle, meist nur 1 mm groſs, in zwei Fällen aber 4 mm erreichend, sitzen mit Quarz, Orthoklas, Albit und einigen Pyramiden von Anatas auf einem Fragment von Granulit. Sie sind nadelförmig, werden von $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$, $(01\bar{1}2)$ und, sehr klein entwickelt, $(11\bar{2}3)$ und $(10\bar{1}1)$ gebildet und teils durch die optische Unters., teils durch einige mikrochemische Rkk. sicher als Phenakit bestimmt. (C. r. **116**. 1231—32. 29/5*. Paris.) NIES.

A. Offret und **F. Gonnard**, *Über den Axinit von Oisans.* An sechs der Messung unterworfenen Krystallen wurden von den am Axinit überhaupt bekannten 28 Formen 18 nachgewiesen, daneben aber nicht weniger denn 13 neue. Diese groſse Anzahl neuer Flächen erklärt sich nach den Verfassern durch die Vorzüglichkeit des verwandten MALLARD'schen Goniometers samt MALLARD'schen Kollimator, sowie

durch die Beleuchtung mittels eines AUER'schen Brenners. (C. r. **116**. 1403—6. 12/6*. Paris.) NIES.

L. Duparc und **E. Ritter**, *Die krystallinischen Gesteine der Umgegend von Beaufort und Cevins. Mit einer Taf.* Zerfällt man die zentralen Westalpen in drei konzentrische Zonen, nämlich die Zone des Monte Rosa, in diejenige des Briançonnais (die am Golf von Genua beginnend bis nach Graubündten verläuft) und in diejenige des Mont Blanc, so gehören die Massive, deren Gesteine die vorliegende Arbeit behandelt, zu der letztgenannten Zone. Wir geben im Folgenden die in der Arbeit enthaltenen Gesteinsanalysen der Gesteine unter Beifügung einer kurzen Charakteristik derselben:

Granit vom Col d'Outray, 2000 m Meereshöhe; mittelkörnig, glimmerreich mit einzelnen gröfseren Orthoklasen. — 2. *Granit* von Beaufort, 600 m hoch; mittelkörnig mit einigen gröfseren, abgeplatteten Orthoklasen. — 3. *Granit* von Beaufort, feinkörnig mit fleischrotem Feldspat, der Glimmer stark chloritisiert. — 4. *Granit* zwischen Cernix und Fontanes; feinkörnig, porphyrisch, glimmerreich. — 5. *Hornblendegranit*, Ganggestein bei Beaufort; grünlich, mit rötlichem Feldspat, quarzarm. — 6. *Glimmerschiefer* aus der Nähe des Granits von Outray mit weifsem Glimmer, Magneteisen, Chlorit und Quarz. — 7. Hartes *sericitartiges Gestein* von Col d'Outray, 1600 m Meereshöhe. — 8. Sehr feinkörniger *Glimmerschiefer* von Quiège, arm an Glimmer mit Quarz, Feldspat, Magneteisen und Chlorit. — 9. *Granitisches Ganggestein* von Sainte Barbe; kein ursprünglicher Granit, sondern ein metamorphisches Gestein. — 10. *Porphyr* vom Grand Mont; felsitische Grundmasse mit einzelnen Magneteisenkörnern und Glimmerblättchen. — 11. und 12. *Protogin* von Cevins: 11. von granitischem, 12. von gneifsartigem Typus. — 13. Glimmerschiefereinschlüsse aus dem Protogin von Cevins; Biotit, Chlorit, Orthoklas, Quarz und Sphen enthaltend.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O [1])	Summe
1.	65,65	19,42	—	2,10	Spur	2,15	1,15	3,28	6,30	0,70	101,15
2.	65,30	18,14	—	2,22	Spur	2,55	1,15	2,76	5,30	2,44	99,86
3.	64,45	16,92	—	3,77	Spur	1,35	2,81	2,95	5,54	2,08	99,87
4.	64,85	17,47	—	4,13	Spur	2,95	0,97	2,93	5,67	1,60	100,57
5.	58,00	18,47	3,26	3,45	Spur	3,85	2,93	2,17	4,85	3,32	100,19
6.	54,90	21,73	5,72	3,60	Spur	1,50	0,77	3,52	4,25	4,63	100,52
7.	56,70	20,32	3,80	4,25	Spur	1,15	4,89	1,21	5,71	2,60	100,64
8.	70,10	13,72	3,57	2,62	—	0,95	1,24	2,73	4,08	1,90	100,91
9.	62,20	19,14	3,51	3,60	—	1,55	0,82	3,50	2,64	3,08	100,39 [2])
10.	67,70	15,48	2,60	2,94	Spur	2,20	0,93	1,77	4,48	1,96	100,07
11.	68,60	16,15	—	2,93	Spur	2,35	0,66	3,31	5,54	1,04	100,58
12.	70,10	16,56	—	1,66	Spur	1,85	0,61	3,69	5,58	0,97	101,58
13.	60,65	18,57	1,25	4,25	Spur	3,20	2,00	4,28	4,98	1,80	100,99

[1]) Glühverlust. — [2]) Einschliefslich 0,35% C.

Spuren von P_2O_5 in Nr. 2, 3 u. 4; von Cr_2O_3 in Nr. 5. (Arch. sc. phys. Genève [3] **30**. 5—34. Genf. Lab. d. Min.) NIES.

J. M. Zujovic, *Über die Eruptivgesteine Serbiens.* Die Arbeit giebt ohne jede nähere Beschreibung eine Aufzählung der in Serbien vorkommenden Eruptivgesteine. Als ältere werden, nach der mutmafslichen Zeit ihrer Eruption geordnet, *Granit*, *Granulit*, *Diorit*, *Diabas*, *Porphyr* und *Porphyrit* aufgeführt. Eine gleiche Anordnung des während der Miocän- und Pliocänzeit erumpierten jüngeren Eruptivmaterials ergiebt: *Mikrogranulit*, *Trachyt*, *Labradorit* und *Andesit*, *Dacit* und *Rhyolith*, *Basalt* (letztgenanntes Gestein nur an einem Punkte bekannt). Am weitesten verbreitet sind Andesite, die in allen bekannten Varietäten: *Hornblende-*, *Augit-*, *Hypersthen-*

und *Glimmerandesite* auftreten. Unter den Hornblendeandesiten wird das von BREITHAUPT als *Timazit* bezeichnete Gestein mit der *Gamzigradit* genannten Hornblende von Gamzigrad am Timok besonders erwähnt. Als in älterer Tertiärzeit geflossen, werden gewisse *Diabase, Diorite, Euphotide, Kersantite, Minetten, Olivinfelse* u. ihre *Serpentine* angenommen. (C. r. **116**. 1406—8. 12/6*. Paris.) NIES.

Frank Clowes, *Über einen Sandstein von Nottingham, welcher Bariumsulfat als Bindemittel enthält.* Der Schwerspat durchdringt teilweise die ganze M. gleichmäfsig, teils findet er sich in einem Netzwerk von Gängen oder in Konkretionen angehäuft, zwischen denen sich uncementierte Körner befinden. In den beiden letzteren Fällen entstehen besondere Verwitterungserscheinungen. Das Bariumsulfat findet sich in deutlich mikrokrystallinem Zustande. Ob es direkt als solches infiltriert oder infolge Wechselwirkung von Calciumsulfatlsgg. mit Bariumcarbonat sich gebildet hat, läfst sich nicht sicher entscheiden. (British Association, Section B, Nottingham Meeting 1893; Chem. News **68**. 176. 13/10.) BODLÄNDER.

Daubrée, *Die Petroleumschichten von Pechelbronn, Unterelsafs, und die auffallend schnelle Temperaturzunahme in den betr. Bohrlöchern.* Seit Juni 1881 ist in den Petroleumwerken von Pechelbronn eine Änderung hinsichtlich der Gewinnungsmethode eingetreten. Früher wurden die das Öl führenden Gesteine bergmännisch gewonnen, jetzt hat man eine grofse Anzahl von Bohrlöchern (gegen 500) niedergestofsen, aus denen die Flüssigkeit teils (so namentlich in der ersten Zeit nach der Erbohrung) selbstthätig aufsteigt, teils durch Pumpen herauf befördert wird. Die Neuerung bedeutet eine grofsartige Steigerung der gewonnenen Menge: diese beträgt jetzt gegen 5,7 Mill. kg etwa 70 mal mehr, als früher, u. die von 1881 bis zum 1/4. 1893 geförderte Gesamtmenge berechnet sich zu 69,5 Mill. kg, wobei eine einzelne Quelle mit 10,4 Mill. kg beteiligt ist. Neben flüssigen u. gasförmigen K.-W-stoffen liefern die Bohrlöcher Soolen, die bis zu 19,7% NaCl enthalten, übrigens mit gewissen Soolquellen, so mit derjenigen von Kreuznach, die Eigentümlichkeit teilen, reich an Brom zu sein, aber keine Sulfate zu enthalten. Die Temperaturzunahme in den Bohrlöchern ist eine abnorm schnelle: so wurde bei 305 m 47,5°, bei 620 m 60,6° und für die geothermische Tiefenstufe sehr wechselnde Werte, wie 12 m, 2,12 m, 1,11 m, 11 m, 8,10 m, 1,9 m, 8,2 m gefunden. Auch ergab sich bei mehreren Beobachtungen entgegen den Beobachtungen an anderen Orten eine Abnahme, anstatt Zunahme der Gröfse der geothermischen Tiefenstufe bei gröfseren Tiefen, so dafs an Einflufs lokaler Prozesse zu denken ist, bei denen wiederum die ganz ungestörte Lagerung (höchstens 7 bis 8%iges Einfallen) der das Petroleum bergenden Tertiärschichten auffällt. (C. r. **117**. 265—69. 31/7*. Paris.) NIES.

F. P. Treadwell, *Das Gyrenbader Mineralwasser.* Bei einer Temperatur von +8° und $D^{12,9°}$ = 1,00043 enthält das Mineralwasser in 10 000 Tln.:

Calciumsulfat	0,057 086 g	Magnesiumcarbonat . .	0,875 124 g
Kaliumsulfat	0,019 555 „	Calciumcarbonat . . .	2,441 100 „
Natriumsulfat	0,036 960 „	Ferrocarbonat	0,000 087 „
Ammoniumchlorid . .	0,006 235 „	Aluminiumphosphat .	0,000 200 „
Magnesiumsulfat . . .	0,002 556 „	Kieselsäure	0,060 120 „
Magnesiumchlorid , .	0,001 905 „	Nichtflücht. org. Subst.	0,063 820 „
Magnesiumnitrat . . .	0,014 120 „	Propionsäure	0,002 549 „

das ist zusammen 3,558 050 g. Dazu kommen freie und halbgebundene Kohlensäure bei 0° und 760 mm Druck 1056,08 ccm, davon freie Kohlensäure bei 0° u. 760 mm Druck 278,68 ccm. (Arch. der Pharm. **231**. 579—91. 19/6. Zürich.) FROMM.

L. G. Eakins, *Ein neuer Meteorstein von Hamblen County, Tennessee.* Der nach dem wissenschaftlichen Entdecker, J. M. SAFFORD, der *Saffordmeteorit* genannte

Stein wurde im September 1887 etwa 10 km westsüdwestlich von Morristown, Hamblen County, aufgefunden, und zwar in mehreren Stücken, deren Gesamtgewicht etwa 36 Pfund (16,3 kg) betrug, und unter denen die gröfsten 11 Pfund (5 kg) und 13 Pfund (5,9 kg) wogen. Meist mit einer dicken Oxydationskruste bedeckt, zeigen die Fragmente auf frischem Bruch eine graue Farbe und zahlreiche metallische Partikeln. Diese Beimengung von Nickeleisen macht ungefähr die Hälfte der Gesamtgemenge des Steines aus. Unter A. ist die Analyse des metallischen Teiles gegeben, unter B. und C. diejenige des unmetallischen Anteils, und zwar unter B. des in Salzsäure l., unter C. des unl. Silikats; Ab. und Bb. geben die Umrechnung auf 100%, bei ersterem unter Abrechnung des Schwefels samt eines entsprechenden Teiles des FeO als FeS. Eine Vergleichung beider Analysen zeigt, dafs sie beide auf ungefähr die gleiche Formel RAl_2SiO_6 führen, nur mit dem Unterschiede, dafs in der l. Partie R = Ca + Fe, in der unl. R = Mg + Fe ist, beide also den Augiten beizuzählen sind, während gewöhnlich der l. Anteil der Meteoritensilikate auf Olivin hinweist.

	Fe	Ni	Co	Cu	P	S	Summe
A.	90,92	7,71	0,80	Spur	0,19	0,04	99,66.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	NiO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
Ba.	16,79	8,33	—	4,88	0,39	—	5,19	1,34	—	—	0,46
b.	45,61	22,62	—	11,73	1,06	—	14,09	3,64	—	—	1,25
Ca.	31,47	9,25	0,82	6,55	—	0,47	2,24	11,16	0,02	0,12	—
b.	50,67	14,89	1,32	10,55	—	0,76	3,61	17,98	0,03	0,19	—

Summen: Ba. = 37,63 (einschliefslich 0,25% S); Bb. = 100; Ca. = 62,10; Cb. = 100. (Am. J. Science. SILLIMAN [3]. **46**. 283—85. 1/10. Washington. Lab. et geol. Landesaufnahme.) NIES.

Analytische Chemie.

Th. Salzer, *Über Borax als Grundlage der Acidimetrie.* Schon vor Jahren hat Vf. Borax als acidimetrisches Urmafs (MOHR, Titriermethode I. Aufl. II. Bd., S. 102) in Vorschlag gebracht; jüngst ist Borax zu gleichem Zwecke von G. RIMBACH (**93**. I. 557; 581) empfohlen worden, der als Indikator Methylorange benutzt. Vf. legt dar, dafs man auch Lackmustinktur in vielen Fällen als Indikator verwenden kann, wenn man verdünnte Säuren, etwa $^1/_{10}$ normale, mit $^1/_{10}$ N.-Boraxlsg. titriert. Versetzt man dagen 10 ccm k. konz. Boraxlsg. mit 2 ccm N.-HCl, so tritt schon Zwiebelrötung ein, obwohl zur Neutralisation ca. 3 ccm N.-HCl erforderlich sind. Diese anfängliche, vorzeitige Lösung der konz. Boraxlsg. wird nach Ansicht Vfs. nicht durch eine Dissociation des Borax in ein saures u. ein basisches Salz bedingt, sondern die in konz. Lsg. frei gewordene H_3BO_3. Beim Verd. der teilweise neutralisierten konz. Lsg. verschwindet diese Rotfärbung wieder u. macht einer Blaufärbung Platz, solange noch nicht alles Na des $Na_2B_4O_7$ an Cl gebunden ist. Als Urtiterlsg. verwendet Vf. wie RIMBACH eine Lsg. von 19,1 g kryst. Borax in 1 l W. Bei Oxalsäure dient als Indikator Lackmus, ebenso bei verd. Mineralsäure, bei konz. Mineralsäure dagegen Methylorange. Aufser Oxalsäure liefsen von organischen Säuren sich noch Essigsäure und Weinsäure mit Boraxlsg. und Lackmus titrieren; Citronensäure dagegen ist besser mit KOH-Lsg. und Phenolphtalein zu messen. — Am Schlusse empfiehlt Vf. Borax wegen seiner Unveränderlichkeit u. seiner leicht zu beschaffenden Reinheit oder Oxalsäure als das geeignetste Urmafs für Acidi- und Alkalimetrie. (Z. anal. Chem. **32**. 529—31. [Mai] Worms.) HEFELMANN.

J. Spüller und **S. Kalman**, *Zur Bestimmung des Phosphors in siliciumhaltigem Stahl und in Roheisensorten.* Um die Einw. vorhandener, in verd. HNO_3 gel.

SiO_2 bei Anwesenheit und Abwesenheit von P_2O_5 auf saure Molybdänlsg. zu ermitteln, setzen Vff. zunächst die bekannten älteren Verss. von W. KNOP (57. 691) fort, und zwar mit der Erweiterung, dafs sie diese Verss. quantitativ und mit Rücksicht auf die Eisenanalyse durchführten. Zu den Vorverss. diente P_2O_5-freie Wasserglaslsg., die mit HNO_3 aufgekocht, bei 80° mit Molybdänlsg. versetzt und dann 2 Stunden bei 45° stehen gelassen wurde. Es fielen bei dieser Temperatur wägbare Spuren von kieselmolybdänsaurem NH_4 aus; wurde dagegen die Molybdänlsg. bei 65° zugesetzt, so hielt die verd. HNO_3 (D. 1,2) bei dieser Temperatur alles kieselmolybdänsaure NH_4 in Lsg. In Übereinstimmung mit den Angaben KNOP's zeigte sich, dafs NH_4-Salze das Ausfallen des kieselmolybdänsauren NH_4 erheblich befördern, und dafs in dieser Richtung NH_4NO_3 noch energischer wirkt als NH_4Cl. Bei Abwesenheit von NH_4-Salzen wurde auch ohne vorherige Abscheidung der SiO_2 nach der direkten Molybdänmethode von R. FINKENER in Si-reichem Stahl und in Roheisen eine genaue Säurebestimmung erzielt, wenn die Ausführung der Analyse in folgender Weise geschah:

3,3 g Substanz werden in einem 250 ccm-Erlenmeyerkolben, bei Stahl in 50—55 ccm, bei (feingestofsenem!) Roheisen in 60—80 ccm HNO_3 (D. 1,2) anfangs in der Kälte, später unter gelindem Erwärmem und zum Schlusse unter lebhaftem Kochen gelöst. Nach Vertreibung aller nitrosen Dämpfe werden 8 ccm 3%ige $KMnO_4$-Lsg. zugesetzt. Man kocht bis zum Verschwinden der Rotfärbung, reduziert dann von MnO_2-Nd. mit 4 ccm 10%iger KNO_2-Lsg., kocht abermals zur Vertreibung von N_2O_3, läfst auf 55—60° abkühlen und fällt P_2O_5 mit 80 ccm Molybdänlsg. Die Mischung wird sodann im verschlossenen Kolben 2 Min. lang kräftig umgeschüttelt u. 2 Stdn. stehen gelassen. Infolge der gel. SiO_2 setzt sich der gelbe Nd. nicht so leicht ab wie bei Si-freien Proben, u. Spuren davon gehen leicht durchs Filter. Deshalb benutzt man zweckmäfsig ein doppeltes Filter oder gieſst vor dem Filtrieren aufgeschlämmte, feine Papierfasern in das einfache Filter. Solche Papierfasern erhält man durch Tränken von Filtrierpapierstücken mit HCl (D. 1,19), Durcharbeiten, 2 Minuten langes Stehenlassen u. Auswaschen mit k. W.

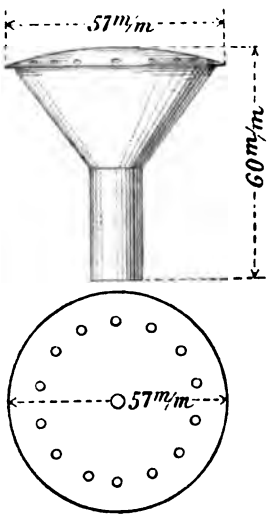


Fig. 110.

Der gelbe Nd. wird abfiltriert, zuerst mit Molybdänlsg., dann mit NH_4NO_3-Lsg. gewaschen, in möglichst wenig 1 : 10 verd. NH_3 gel. und ausgewaschen und die Lösung in 8,5—9 cm weiten dünnwandigen Porzellanschalen aufgefangen. Die NH_4-Salze werden direkt mit halb aufgedrehtem Bunsenbrenner nach FINKENER vorsichtig abgeraucht und der Rückstand gewogen. 100 Teile des Nd. enthalten 1,64—1,65% P. Einen Zusatz von HNO_3 zur ammoniakal. Lsg. halten Vff. für unnötig.

Zum gleichzeitigen Abrauchen mehrerer Ndd. setzen Vff. die Porzellanschale auf 3 mm dicke Asbestkalotten, welche ebenso gewölbt sind wie die Schalen, und zünden darunter einen $^3/_4$ aufgedrehten Bunsenbrenner mit einem Kronenaufsatz (Fig. 110) an. Auf diese Weise wird der Nd. in der Schale gleichmäfsig und gelinde erwärmt, so dafs die NH_4-Salze völlig abrauchen. Nach dem Abrauchen derselben erhitzt man noch $^1/_2$ Stunde weiter, um auch die letzten Spuren sicher zu entfernen.

Bei Roheisen verwendet man zur Auflsg. von 3,3 g 60—80 ccm HNO_3 (D. 1,2) und bringt die Lsg. auf 100 ccm, um zur P.-Bestimmung nur einen aliquoten Teil zu

verwenden. Hat ein Eisen so viel Si, daſs sich SiO_2 gallertartig abscheidet, so filtriert man von dieser vor dem Auffüllen ab. Wäscht man den gelben Nd. statt mit verd. Molybdänlsg. und NH_4NO_3-Lsg. mit 1-, 2- oder 3%iger HNO_3 aus, so tritt stets nach dem Behandeln mit NH_3 eine Färbung von $Fe(OH)_3$ ein, und ein Teil des kolloidal verteilten $Fe(OH)_3$ geht mit in das Filtrat über. — Die Beleganalysen weisen höchst befriedigende Resultate auf. (Z. anal. Chem. **32**. 538—50. Kladno. Lab. d. Poldihütte.) HEFELMANN.

W. Leybold, *Zur Bestimmung des Cyans in Gasreinigungsmassen.* Nach dem Verf. von MOLDENHAUER und Vf. (**89**. I. 408) wird die gestoſsene Reinigungsmasse mit Alkali behandelt und dadurch das Ferrocyaneisen in Ferrocyannatrium umgewandelt. Ein Teil der Lsg. wird sodann mit H_2SO_4 abgeraucht, u. die rückständigen Fe-Salze werden nach Lösen in H_2SO_4 u. Reduzieren mit Zn mittels $KMnO_4$ titriert. Gegen diese Methode war vor kurzem eingewendet worden, daſs durch Vermittelung der in groſser Menge vorhandenen organischen Substanzen auſser dem in Ferrocyankalium vorhandenen Fe auch noch anderes Fe mit gel., und daſs also zu viel Ferrocyan gefunden werden könne. Die gebrauchte Reinigungsmasse enthält 33—45% S, wird dieselbe nach obigem Verf. behandelt, so entsteht neben Ferrocyannatrium und Rhodannatrium auch Na_2S, das alles Fe aus sonstigen Fe-Salzen sofort ausscheiden muſs. DREHSCHMIDT, der ursprünglich die von KNUBLAUCH erhobenen Einwände gegen das Verf. von MOLDENHAUER und Vf. bestätigte, erhielt nach seinem eigenen Verf. (**92**. I. 1006) später genau mit denen nach jener Methode übereinstimmende Resultate. (Z. anal. Chem. **32**. 571—72. Frankfurt a. M.) HEFELMANN.

A. Ledebur, *Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrungsweisen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs.* Auf Grund umfangreicher Untersuchungen empfiehlt Vf. die von SÄRNSTRÖM angegebene Methode zur Bestimmung von C im Eisen. Für graphitfreies Eisen ist das Verf. nach vorgängiger Zers. mit $CuSO_4$ anzuwenden, bei graphithaltigem Eisen dagegen ist dies nicht erforderlich. Die aus dem Kaliapparat austretenden Gase müssen erst noch getrocknet werden, wozu $CaCl_2$ nicht ausreicht. Der Luftstrom reiſst Wasserdämpfe selbst aus konz. KOH-Lsg. mit. Zur Verbrennung der KW-stoffe wird bei beiden Verff. entweder ein Pt-Kapillarrohr oder ein mit CuO gefülltes Glasrohr verwendet, letzteres vorteilhaft bei der C-Bestimmung in grauem Roheisen durch direkte Oxydation Chrom-Schwefelsäure. Entweicht voraussichtlich SO_2, so schaltet man ein mit Bimssteinstücken und ausgeglühtem $PbCrO_4$ gefülltes Glasrohr ein. Neue Kolben sind vor der Benutzung stundenlang mit Chrom-Schwefelsäure auszukochen. Alle H_2SO_4 wird mit kleinen Mengen Chromsäure versetzt und vorher erwärmt, um zu hohe Resultate zu vermeiden. Für Vergleichsanalysen rät Vf. das Cl-Verf.. für Massenbestimmungen im Schmiedeeisen das EGGERTZ'sche Verf. — Alle volumetrischen Verff. sind bisher noch nicht ganz zuverlässig. — *Graphitbestimmung.* Man l. 1 g Eisen in 25 ccm HNO_3 (D. 1,18) im Erlenmeyerkolben unter Abkühlen auf, erhält die Mischung 1 Stunde lang auf dem Sandbade im gelinden Sd., filtriert durch ein Asbestfilter, wäscht Fe mit W. vollständig aus und verbrennt den vorher bei 120 bis 130° getrockneten Rückstand. Trocknet man nur bei 100°, so erhält man stets zu hohe Resultate. Graphit verbrennt vollständig, wenn derselbe erst im hellen Glühen im Luftstrome und dann mindestens ¾ Stdn. im O-Strome erhitzt wird. (V. Verein z. Beförderung d. Gewerbefleiſses gekrönte Preisarbeit; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 259. Freiberg i. S. Kgl. Bergakademie.) HEFELMANN.

Otto Mühlhäuser, *Zur Analyse von Siliciumcarbid.* In Amerika kommt ein *Siliciumcarbid*, SiC, unter dem Namen *Carborundum* in den Handel, das wegen seiner auſserordentlichen Härte als Schleifmaterial Diamantbort und Korund ganz oder teilweise zu ersetzen berufen scheint. Zur Analyse muſs das im Stahlmörser

und Achatmörser gepulverte Material erst wiederholt geschlämmt werden. Das Mehl wird in einer $2^1/_2$ l-Stöpselflasche mit 2 l W. minutenlang stark geschüttelt, absitzen gelassen, das Suspendierte abgeschlämmt, der Bodensatz getrocknet, zerrieben und weiter geschlämmt, bis das ganze Material aufgearbeitet ist. Zur Si-Bestimmung genügt 1 Min. langes Absitzen nach dem Schütteln. Man bereitet ein Einminutenpulver, d. h. ein Pulver, das 1 Min. in W. suspendiert bleibt. Für C-Bestimmungen muſs man ein Fünfminutenpulver bereiten, dessen Darst. sehr mühsam ist.

C-Bestimmung. Man wägt 250—350 mg SiC ab, bringt es in einen Porzellanmörser, mischt mit dem 20-fachen Gewicht feinen $PbCrO_4$ und giebt die Mischung in ein 70 cm langes Verbrennungsrohr, das man etwa $^2/_3$—$^3/_4$ mit grob gestoſsenem $PbCrO_4$ füllt und etwa unter einem ∢ von 45° in eine Klammer spannt etc. — Si-Bestimmung. 400 mg SiC schm. man sehr allmählich mit 1600 mg $KNaCO_3$ im Pt-Tiegel zusammen, etwa 1 Stunde lang mit sehr schwacher Flamme, bis die Masse absolut trocken ist, dann erhöht man die Flamme, bis die Masse backt, nach weiteren 2 Stdn. macht man die Flamme noch gröſser, so daſs die M. unten mäſsig schm., oben nur stark sintert, u. schlieſslich bringt man die M. allmählich in vollen Fluſs. Die Operation dauert 6 Stunden. Es hat sich Na_2SiO_3 und freier C gebildet. SiO_2 wird wie bekannt abgeschieden und im Filtrat Fe_2O_3, Al_2O_3 etc. bestimmt. — Ein sehr reines Carborundum hatte folgende Zus.:

C	Si	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO
30,20%	69,10%	0,46%	0,15%	0,09%

(Z. anal. Chem. **32**. 564—67. [Juni.] Chicago.) HEFELMANN.

Philip E. Browning, *Die Trennung des Kupfers vom Kadmium nach der Jodidmethode.* Fällt man eine Lsg. von Kupfersulfat durch Jodkalium als Cuprojodid, so bleibt Kupfer in Lsg., wenn ein groſser Überschuſs von Jodkalium zugegen ist, sowie in Ggw. von freiem Jod und Jodwasserstoff. Um die beiden letztgenannten Stoffe zu entfernen, dampft man die Lsg. nach dem Zusatz des Jodkaliums zur Trockne, nimmt mit W. auf, filtriert, wäscht mit h. oder k. W., trocknet bei 120—150° und wägt. Die Resultate sind genau, wenn nicht mehr als ein fünffacher Überschuſs von Jodkalium zur Fällung angewandt wird. Enthielt die Kupferlsg. Kadmium, so geht dieses vollständig in das Filtrat, läſst sich aber weder durch H_2S, noch durch Schwefelammonium in leicht filtrierbares Schwefelkadmium überführen. Gute Resultate erhält man durch Fällung des Kadmiums als Carbonat, Filtration durch Asbest und Glühen im GOOCH'schen Tiegel. Die Beleganalysen geben befriedigende Zahlen. (Am. J. Science. SILLIMAN [3.] **46**. 280—83. Yale College.) BODLÄNDER.

Paul Jannasch, *Über Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd.* V. (vgl. S. 294.) Wasserstoffsuperoxyd fällt aus ammoniakalischer Cu-Lsg. schwarzolivengrünliches Kupferhyperoxydhydrat. Die Fällung ist nicht quantitativ, auch hat das Hyperoxyd die eigentümliche Eigenschaft, in alkal. Fl. die Porzellangefäſse anzugreifen. Bei Ggw. von viel Ammonsalz oder von freiem NH_3 entsteht keine Fällung. Um in einem Vorlesungsversuch im selben Glase die Bildung der drei Cu-Oxyde zu zeigen, fällt man $CuSO_4$ durch NaOH, löst durch Weinsäure fällt mit H_2O_2 das Hyperoxyd und kocht zur Umwandlung in das Oxydul. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2329—31. 23/10. [1/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Jannasch u. **J. Lesinsky**, *Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd.* Trennung von Blei und Kupfer. In ammoniakal. Lsg. fällt Blei als Hyperoxydhydrat, das erst mit kaltem, dann aber noch mit heiſsem NH_3 gewaschen werden muſs. Gewogen wird als PbO nach dem Glühen, der Rückstand muſs völlig in HNO_3 l. sein u. beim Verdunsten rein weiſses Nitrat liefern. Das Filtrat engt man zur Verjagung der HNO_3 mit H_2SO_4 ein und

fällt wie üblich mit H_2S. Vff. empfehlen das nach dem Veraschen des Filters und Glühen vorliegende Gemenge von Cu, CuO und $CuSO_4$ im Sauerstoffstrome bis zum gleichbleibenden Gewicht zu glühen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2331—34. 23/10. [1/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Jannasch u. **J. Lesinsky**, *Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd.* VII. Trennung des Bleies von Zink und Nickel. Man fällt Blei in NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ haltender Lsg., wäscht mit NH_3, dann mit W. aus und verfährt weiter wie bei der Trennung von Blei und Kupfer. Im Filtrat treibt man durch NaOH das NH_3 aus und fällt mit Na_2CO_3 wie üblich. Das ZnO ist dann leicht durch SiO_2 verunreinigt. — Zur Trennung von Pb und Ni ist Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ nicht erforderlich, im Filtrat fällt man Ni durch Hydroxylamin und NaOH. Die Methoden bedürfen noch genauerer Unters. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2334—36. 23/10. [1/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Edgar F. Smith, *Die Trennung des Kupfers von Wismut.* Vf. polemisiert gegen die Ausführungen CLASSEN's und weist auf in CLASSEN's Buch enthaltene Widersprüche hin. (Z. anorg. Ch. **5**. 197—98. 11/10. [12/7.] Univ. Pennsylvania.) MUHLERT.

Martin Krüger, *Die Fällbarkeit der Harnsäure und der Basen der Harnsäuregruppe als Kupferoxydulverbindungen.* Nach DRECHSEL (**92**. II. 649) und nach BALKE (S. 67) werden Xanthin, Guanin, Hypoxanthin, Heteroxanthin, Paraxanthin, Carnin und Adenin, nicht aber Theobromin und Coffeïn, aus ammoniakal. Lösung durch Kupferchlorür oder aus alkalischer mit FEHLING'scher Flüssigkeit versetzter Lösung auf Zusatz reduzierender Agenzien (Dextrose, Hydroxylamin) in Form schwerlöslicher Kupferoxydulverbindungen gefällt. Da BALKE bezüglich des Adenins und Hypoxanthins nur kurze Angaben gemacht hat, so hat Vf. einige Versuche angestellt, um die Schärfe und Brauchbarkeit der Rk. zu zeigen. Als Fällungsmittel wandte Vf. Kupfersulfat plus Na-Disulfit an. Eine wss. Lsg. von *Adenin* oder seines Sulfats wird durch die genannten Reagenzien sofort farblos, gelatinös gefällt. Der Nd. wird an der Luft allmählich grün. Hypoxanthin fällt unter denselben Umständen mehr flockig weifs. Die Ndd. sind in Säuren l., werden durch Natronlauge nicht zers. und l. sich durch Ammoniak in Berührung mit Luft leicht auf. Die Fällung der Basen ist in der Kälte erst nach längerer Zeit, in der Wärme sofort vollständig.

Auch bei *Harnsäure* ist, Kupfersulfat und Na-Disulfit ein vorzügliches Fällungsmittel. Vf. will versuchen darauf eine neue Bestimmungsmethode der Harnsäure zu gründen. Weiter wird *Guanin* und Methyladenin gefällt. *Dimethylhypoxanthin* wird nur in konz. Lsg. in der Kälte gefällt, Theobromin, Coffeïn, Kreatin u. Kreatinin wurden nicht gefällt.

Von wesentlichem Einfluſs auf die Abscheidung der Kupferoxydulverbb. ist die Art des Reduktionsmittels. Na-Hyposulfit wirkt anders als Na-Disulfit. *Adenin* wird gefällt, *Hypoxanthin* wird dagegen in der Kälte nicht, sondern erst beim Erwärmen gefällt. Kupfersulfat und Na-Hyposulfit gestatten daher die Trennung von Adenin und Hypoxanthin. *Methyladenin* und *Guanin* werden, wie Adenin, auch in der Kälte sofort gefällt. Eine Lsg. von *Harnsäure* giebt mit Cu-Sulfat und Na-Hyposulfit weder in der Kälte, noch in der Wärme einen Nd. Eine Lsg. von Harnsäure in Natronlauge mit FEHLING'scher Lsg. versetzt, trübt sich allmählich in der Kälte und setzt einen weifsen Nd. ab; etwas schneller entsteht der Nd. durch Na-Hyposulfit, sofort dagegen durch Na-Disulfit. *Theobromin*, *Dimethylhypoxanthin*, *Kreatin* und *Kreatinin* werden durch Cu-Sulfat und Na-Hyposulfit nicht gefällt. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 351—57. 27/9. Berlin. Chem. Abteilg. des physiol. Inst.) SACHSSE.

Hairs, *Nachweis von Saccharin in Gegenwart von Salicylsäure.* Wss. Salicylsäurelsg. wird auf Zusatz von Br-Wasser quantitativ ausgefällt, Saccharin dagegen nicht. Zur Trennung eines isolierten Gemisches beider Körper verfährt Vf. daher folgendermafsen: Die mit HCl angesäuerte Lsg. des Gemisches wird mit Br-Wasser im Überschufs versetzt. Man schüttelt stark und sammelt den Nd. auf dem Filter. Das durch einen Luftstrom von überschüssigem Br befreite Filtrat wird mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. mit einigen Tropfen $NaHCO_3$-Lsg. versetzt und abgedunstet. Es hinterbleibt eine süfsschmeckende M., die nach der Kalischmelze die Salicylsäurereaktion ergiebt. Auf diese Weise erkannte Vf. in 200 ccm Rotwein 0,1 g Saccharin neben 0,05 g Salicylsäure. (Journ. de Pharm. d'Anvers 1893; Apoth.-Ztg. **8**. 500.)

HEFELMANN.

Eduard Späth, *Über den Nachweis des Saccharins im Bier.* Die vom Vf. angegebene, von HILGER (**90**. II. 29) mitgeteilte Methode des qualitativen und quantitativen Nachweises von Saccharin in Getränken eignet sich nicht zur Unters. von Bier auf Saccharin, weil das Hopfenbitter ebenfalls durch Ä. u. PAe. aufgenommen wird und den süfsen Geschmack des Saccharins verdeckt. Der Vf. fand, dafs Hopfenbitter mit Kupfersalzen eine Verb. bildet, aus der durch Ä.-PAe. nichts ausgezogen wird. Um Saccharin im Bier nachzuweisen, versetzt man deshalb 500 ccm Bier mit einigen Krystallen von Kupfernitrat, dampft, ohne den nach einiger Zeit entstehenden flockigen Nd. abzufiltrieren, zum dünnen Sirup ein, giebt Sand und einige Kubikzentimeter Phosphorsäure hinzu, extrahiert bei mäfsiger Wärme auf dem Wasserbade mit Ä.-PAe., nimmt den Rückstand der äth. Lsg. mit einigen Tropfen Sodalsg. auf und kann noch 0,001% Saccharin an dem süfsen Geschmack der Lsg. erkennen. Quantitativ kann man das Saccharin aus der H_2SO_4 bestimmen, die beim Schmelzen des Ä.-PAe.-Auszuges mit Soda und Salpeter entsteht. (Z. angew. Ch. 1893. 579—81. 1/10. Erlangen. Lab. d. Kgl. Untersuchungsanstalt.)

BODLÄNDER.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung des Nikotins im Tabak.* V. VEDRÖDI hatte jüngst (S. 164) das Verf. Vfs. als unzuverlässig hingestellt, weil 1. sich bei der Destillation, d. h. beim Abdestillieren des Ä., auch etwas Nikotin verflüchtige, und 2. sich bei dieser Destillation NH_3 nicht vollständig verflüchtige, und dafs um so mehr NH_3 im Destillationsrückstande verbleibe, je feuchter der Ä. sei, und je mehr der Tabak NH_4-Salze enthalte. Vf. weist diesen Behauptungen VEDRÖDI's gegenüber darauf hin, dafs er bei Begründung seiner Methode die Haltlosigkeit dieser Einwände durch direkte Verss. bewiesen habe: es verflüchtigte sich nicht die Spur von Nikotin mit dem Ä., und die nach Vfs. Vorschrift bereiteten Tabaksauszüge waren nach dem Abdestillieren des Ä. völlig NH_3-frei, wie auch AD. MAYER nachgewiesen hat. Endlich hebt Vf. noch hervor, dafs POPOVICI (**89**. I. 709) auf polarimetrischem Wege zu Resultaten gelangt ist, die von denen nach Vfs. Methode höchstens um 0,09%, im Mittel um 0,04—0,05% abweichen. Als völlig unstatthaft und willkürlich wird das Verf. VEDRÖDI's bezeichnet, aus erheblich von einander abweichenden Resultaten zweier nach seiner Ansicht unzuverlässiger Methoden Mittelwerte zu berechnen. Am Schlusse macht Vf. noch darauf aufmerksam, dafs sich beim längeren Stehenlassen des mit NaOH-Lsg. getränkten Tabaks, wie es VEDRÖDI zur Entfernung des NH_3 vorschreibt, Nikotinverluste einstellen; der getränkte Tabak ist vielmehr baldmöglichst mit Ä. zu extrahieren. (Z. anal. Chem. **32**. 567—71. Bremen.)

HEFELMANN.

J. Horbaczewski, *Trennung der Harnsäure von den Xanthinbasen.* Man hat die Vermutung ausgesprochen, dafs man gegebenenfalls die *Harnsäure vom Xanthin* durch Ammoniak oder durch Salzsäure werde trennen können. Mit Ammoniak erhält man indes ganz unbefriedigende Resultate, da bei Ggw. von Xanthin die Löslichkeit

des Ammonurats bedeutend zunimmt, so daſs ein bedeutender Verlust an Harnsäure eintritt. Da auch bei dem Verf. mit Salzsäure merkliche Verluste wahrzunehmen sind, so versuchte Vf. noch konz. Schwefelsäure. Löst man Xanthin in derselben und verdünnt dann mit der vierfachen Menge W., so bleibt die Lsg. auch nach längerem Stehen klar, während die Harnsäure bei derselben Behandlung binnen kurzer Zeit ausfällt. Dieselbe ist dann noch etwas xanthinhaltig. Man l. sie daher noch einmal in Lauge, übersättigt die Lsg. nunmehr mit HCl, dampft auf ein kleines Volum ein, filtriert und wägt dann die abgeschiedene Harnsäure, die dann xanthinfrei ist. Man findet konstant etwas weniger Harnsäure, als angewandt ist, auch nach der Korrektur mit Berücksichtigung der Menge des Waschwassers. Da die Verss. zeigen, daſs auch in ziemlich starken Säuren sich nicht mehr Harnsäure l., als im W., so kann der Grund nur in der Ggw. von Xanthin liegen, das offenbar die Löslichkeit der Harnsäure in geringem Grade steigert.

Die Trennung der *Harnsäure vom Guanin* läſst sich in derselben Weise wie vom Xanthin ausführen. Die Löslichkeit der Harnsäure wird durch Guanin nicht gesteigert. (Ztschr. physiol. Chem. **18**. 341—50. 27/9.) SACHSSE.

Maljean, *Analyse einiger Proben von Preſshefe* Preſshefe wird bekanntlich allerwärts vielfach mit Stärke verfälscht, um der Preſshefe mehr W. einzuverleiben u. ihr ein festeres Aussehen zu verleihen. Der Nachweis der Stärke ist mikrochemisch mit Jod leicht zu führen, auch makrochemisch durch Versetzen einer erkalteten Hefeabkochung mit J-Lsg. Die Analyse von neun französischen Preſshefesorten ergab folgendes:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
W.	60,75	64,65	59,00	58,25	73,25	72,25	62,00	61,70	60,80
Asche	4,75	5,70	3,80	3,80	7,75	7,50	5,40	5,40	5,50
P_2O_5	1,10	1,30	0,85	0,90	1,85	1,90	1,30	1,29	1,30
Stärke	12	8	8	8	0	0	9	9	10
Freie Säure . .	0,40	0,38	0,38	0,50	0,69	0,74	0,42	0,41	0,39

Die Proben 5 u. 6 stellen reine Hefe dar. Freie Säure wurde nach BALLAND's Verfahren mit frischer Hefe bei Ggw. von A. bestimmt; Stärke nach Überführen in Dextrose mit FEHLING'scher Lösung. (In Deutschland beschränkt man sich bei der Wertprüfung der Hefe auf die Prüfung auf Stärke u. auf die Triebkraftsbestimmung MEISSL's Verf. D. Ref.) (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 353—56.) HEFELMANN.

Hugo Eckenroth u. **Karl Kock**, *Zur Untersuchung des Salacetols.* Vff. können die sachliche Berechtigung der Einwände von HELBING u. PASSMORE (S. 891) gegen die Begründung ihres Verfahrens zur Salacetolprüfung nicht bestreiten, halten aber das von ihnen angegebene analytische Verf. (S. 891) für brauchbar und jedenfalls für besser, als die Prüfung vom F. der ausgeschiedenen Salicylsäure, welche HELBING u. PASSMORE in erster Linie für maſsgebend ansehen. (Pharm. Ztg. **38**. 639. Ludwigshafen a. Rh. Lab. v. ECKENROTH.) HEFELMANN.

R. Höland, *Über Paraffinbestimmungen.* Die ältere Ätheralkoholmethode wird wegen ihrer Weitläufigkeit und ihrer nicht sehr groſsen Genauigkeit kaum noch zur Bestimmung des Paraffins in Braunkohlenteerölen und ähnlichen Prodd. angewandt. Die Abscheidung des Paraffins durch Eisessig nach PAWLEWSKI und FILEMONOWICZ (**88**. 1638) ist auch ungenau, da sich gezeigt hat, daſs Weichparaffine in Eg. nicht absolut unl. sind. Fast allein angewandt wurde bisher in der Praxis die Methode von ZALOZIECKI (**88**. 429), nach welcher die Öle in Amylalkohol gelöst werden und das Paraffin durch Äthylalkohol von 75° Tr. gefällt wird, die Methode hat nur die Unannehmlichkeit, einmal des widerlichen Geruches des Amylalkohols und dann die, daſs zur Verjagung des letzteren bei einer höheren Temperatur als 100° gearbeitet

werden muſs. Wie Vf. kürzlich mitteilte, löst Alkohol von 99,5% die Braunkohlenteeröle völlig auf und läſst beim Abkühlen auf 0° alles Paraffin wieder ausfallen, und zwar ebensowohl reines Hartparaffin, F. 60°, als Weichparaffine, F. 34°. Sind die Paraffine stark mit Braunkohlenteeröl verdünnt, so erfolgt keine vollständige Abscheidung des Paraffins aus der alkohol. Lsg., dieselbe findet aber statt, wenn man derartige Gemische oder paraffinhaltige Fraktionen destilliert, bis ein Tropfen auf Eis zu erstarren beginnt, und dann den Rückstand mit absol. A. behandelt. Die ZALOZIECKI'sche Methode liefert in derartigen Fällen keine genauen Resultate. (Chem.-Ztg **17**. 1473. 1483—84. 11/10.) MUHLERT.

Paul Sisley, *Darstellung von reinem Tannin u. Bestimmung desselben.* Schüttelt man eine hinreichend konz. Lsg. von Tannin in W. mit Ä., so bildet sich, sobald das W. mit Ä. gesättigt ist, auf dem Boden des Gefäſses eine klebrige Schicht, die eine gesättigte Lsg. von Tannin in wss. Ä. darstellt. Man kann auf diese Weise der wss. Lsg. nicht alles Tannin entziehen, wohl aber dessen gröſseren Teil. Die nähere Unters. ergiebt, daſs man drei Viertel des in der wss. Lsg. enthaltenen Tannins und nur drei Zehntel der gleichzeitig in der Lsg. vorhandenen Farbstoffe ausfällen kann. Hierauf kann man ein Verfahren gründen, um das Tannin aus seiner wss. Lsg. hinreichend rein zu isolieren. Das so dargestellte Tannin bildet ein weiſses Pulver, l. in allen Verhältnissen in W. Die Lsgg. sind vollständig farblos u. durchsichtig. Nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Gallussäure, die Fl., die man nach deren Entfernung erhält, wirkt nicht reduzierend, wodurch die Abwesenheit von Glykosiden bewiesen wird. Von Hautpulver wird das Tannin vollständig absorbiert.

Zur Bestimmung des Tannins fällt Vf. das Tannin nach der Methode von CARPENI (**76**. 200) mit ammoniakal. Zinkacetat und titriert dann dasselbe mit Permanganat nach LÖWENTHAL und NEUBAUER. Zu diesem Zwecke hat Vf. zunächst den Wirkungswert des Permanganats gegen Tannin, worüber verschiedene Angaben bestehen, mit seinem reinen Präparat festgestellt, und hat in Übereinstimmung mit NEUBAUER gefunden, daſs eine 63 g krystallisierter Oxalsäure entsprechende Lsg. von Permanganat 41,55 g Tannin entspricht. NEUBAUER fand 41,57 g. Bei der Ausführung der Tanninfällung nach CARPENI hat Vf. ebenfalls einige Modifikationen angebracht, namentlich ist die heiſse Fällung und das Auswaschen mit h. W. zu vermeiden, weil sonst die das Tannin begleitende Gallussäure mit ausgefällt wird.

Vf. hat nun sein Verf. mit den üblichen Methoden verglichen. Durch Hautpulver wird das reine Tannin, wie schon bemerkt, vollständig absorbiert, und die Bestimmung wäre genau, wenn nicht Gallussäure ebenfalls absorbiert und dadurch beträchtliche Fehler veranlaſst würden. Behandelt man eine Tanninlsg. mit Tierkohle, so wird ein Teil desselben absorbiert, man erhält aber eine grüne Lösung, die, ohne noch Tannin zu enthalten, Permanganat entfärbt. Es scheint also, daſs die Tierkohle auf die Tanninlsg. wie ein Oxydationsmittel wirkt, und daſs die Prodd. dieser partiellen Oxydation in der Lsg. bleiben. Die beste unter den gewöhnlich angewandten Methoden ist die Fällung mit Gelatine, obwohl auch diese Fehlerquellen hat. (Bull. Soc. chim. Paris [3.] **9**. 755—72. 5/10.) SACHSSE.

Patente.

L. Casella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von Dis- u. Polyazofarbstoffen aus α_1 α_4-Amidonaphtol-β_2 β_3-disulfosäure.* Das in der Patentschrift Nr. 65 651 beschriebene Verf., durch aufeinander folgende Einw. von 2 Mol. Diazoverb. in saurer und alk. Lsg. grünblaue oder schwarze Farbstoffe darzustellen, ist auf eine weitere

Anzahl von Diazoverbb. ausgedehnt worden. Das Verf. ist dasjenige des Hauptpatents. (Patentbl. **14**. 914. DRP. 70393. 25/7. 91. — II. Zus.-Pat. zu 65651. [illegible] 91.; C. **93**. I. 712 u. I. Zus.-Pat. zu 66351. C. **93**. I. 1056.)

J. Rohner, Basel. *Darstellung von Farbstoffen der Indulinreihe aus symmetrischen p-Diamidodialkylthioharnstoffen.* Beim Verschmelzen der salzsauren Salze von dialkylierten Diamidothioharnstoffen mit aromatischen primären Monaminen und p-Diaminen erhält man Farbstoffe, welche gebeizte Baumwolle graublau bis braun färben. Die Schmelzen mit Monaminen liefern spritlösliche Farbstoffe, welche durch Sulfurieren wasserlöslich gemacht werden, während die Verwendung von p-Diaminen direkt zu wasserlöslichen Prodd. führt. Die Darst. der Diamidodialkylthioharnstoffe erfolgt nach den Angaben des Patentes Nr. 58204 oder durch Erhitzen der p-Nitroamine in alkoh. Lsg. mit Alkali und überschüssigem Schwefelkohlenstoff und darauf folgender Reduktion. Die Schmelzen werden bei 150—180° ausgeführt und nach 4—5 Stunden die entstandenen Farbstoffe mit A. oder mittels verd. Salzsäure ausgenommen. (Patentbl. **14**. 831. DRP. 69785. 15/4. 92.)

A. Leonhardt & Co., Mühlheim i. H., *Darstellung blauer basischer Farbstoffe.* Die im Hauptpatent beschriebenen Farbstoffe können auch in der Weise dargestellt werden, dafs man an Stelle der Chlorimide oder Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine deren Reduktionsprodukte mit den betreffenden Amidophenolen zusammen oxydiert. Als Oxydationsmittel kann Dichromat, Braunstein und Essigsäure, vor allem Eisenchlorid Verwendung finden. Die Rk. erfolgt in wss. saurer Lsg. bei Siedehitze; die Farbstoffe werden aus der filtrierten Fl. mittels Kochsalz und Chlorzink gefällt. (Patentbl. **14**. 831. DRP. 69820. 25/10. 90.; IV. Zus.-Pat. zu [illegible] 27/8. 90. C. **92**. II. 384. und III. Zus.-Pat. zu 68557. C. **93**. II. 553.)

A. Leonhardt & Co., Mülheim a. H., *Darstellung eines orangeroten Farbstoffes der Akridinreihe.* Nach dem Verf. des Hauptpatentes läfst sich auch das Tetramethylpentaamidophenylditolylmethan durch Erhitzen mit Säuren unter Druck und darauf folgende Oxydation in einen Farbstoff der Akridinreihe überführen. Das Produkt zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie das entsprechende des Hauptpatentes. Das Pentaamidoderivat entsteht durch Reduktion des Nitrotetramethylditolylmethans; das letztere kann direkt durch Nitrierung in konz. Schwefelsäure oder durch Erwärmen von p-Nitrobenzaldehyd mit 2 Molekülen m-Tetramethyl-o-toluidin und Schwefelsäure dargestellt werden. (Patentbl. **14**. 886. DRP. 70065. 8/3. 91.; Zus.-Pat. zu 68908. 7/2. 90. C. **93**. II. 511.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung von orangen Azofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfosäure.* Während die sogen. Tolumarckbraunsulfosäuren des Patentes Nr. 51662 sich nicht zum Färben von ungebeizter Baumwolle eignen, entstehen durch Kombination der Tetrazoverb. der 1,2,4,6-Toluylendiaminsulfosäure mit 2 Molekülen β-Naphtylamin, bezw. mit 1 Mol. β-Naphtylamin und 1 Mol. m-Phenylendiamin Diazofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle in orange und sehr seifenecht färben. Das Verf. zur Darst. dieser Produkte besteht darin, dafs man die nach den Angaben der Patentschrift Nr. 65863 dargestellte Tetrazoverb. der genannten Säure mit 1 Mol. β-Naptylamin in mineralsaurer Lsg. mit einem Zwischenprodukt verbindet und dieses nach Zugabe von essigsaurem Alkali entweder mit einem zweiten Mol. β-Naphtylamin oder mit m-Phenylendiamin kuppelt. (Patentbl. **14**. 886. DRP. 70147. 2/2. 92.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M., *Darstellung von blauschwarzen Azofarbstoffen aus der $\alpha_1\alpha_2$-Amidooxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.* Durch Vereinigung von 1 Mol. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure in essigsaurer Lsg. und 1 Mol. salzsaurem α- oder β-Naphtylamin entstehen votviolette Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben. Dieselben Produkte erhält man, wenn man das nach dem Verf. des Patentes Nr. 39096 hergestellte Zwischenprodukt aus Tetrazoditolyl mit α- oder β-Naphtylamin auf die $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure einwirken läfst. Die Farbstoffe bilden bronzefarbene Pulver, welche sich in konz. Mineralsäure mit blauer Farbe lösen und ungebeizte Baumwolle rotviolett anfärben. (Patentbl. **14**. 913. DRP. 70201. 7/12. 90.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Diäthoxydiamidodiphenylmethan.* Ersetzt man im Verf. des Hauptpatentes das Anilin durch Phenetidin und erhitzt dieses mit Formaldehyd unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man nach dem Eingiefsen der Reaktionsmasse in W. das Diäthoxydiamidodiphenylmethan als dickes Öl. Dasselbe ist leicht löslich in A., Ä. und Bzl. Eisenchlorid erzeugt in der salzsauren Lsg. der Base eine intensiv violette Färbung. (Patentbl. **14**. 914. DRP. 70402. 13/1. 93.; III. Zus.-Pat. zu 53937. 27/11. 89. C. **91**. I. 480. und II. Zus.-Pat. zu 58072. C. **91**. II. 888.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure.* Ersetzt man in dem Verfahren des Patentes Nr. 68721 die dort verwendete $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-Disulfosäure durch die Diamidonaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure (aus EBERT-MERZ'scher α-Disulfosäure) und erhitzt dieselbe mit verdünnter Alkalilauge bezw. ihre Salze mit W. auf 260—280°, so entsteht hier ebenso, wie nach dem Verf. des Hauptpatents die $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure. (Patentbl. **14**. DRP. 69190. 17/9. 91. — Zus.-Pat. zu 68721. 6/9. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von hydroxylreichen Farbstoffen der Alizarinreihe.* Nach dem Verf. des Hauptpatentes wird auch das Alizarinpentacyanin des Patentes Nr. 66153 durch Behandlung mit der 20fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt bei ca. 30° in den Schwefelsäureäther des Hexaoxyanthrachinons übergeführt. Die Umwandlung erfolgt fast momentan; die Schmelze wird dann in der im Hauptpatent angegebenen Weise aufgearbeitet. (Patentbl. **14**. 748. DRP. 69388. 20/1. 92. — V. Zus.-Pat. zu 64418. 5/10. 90; C. **92**. II. 1087. u. IV. Zus.-Pat. zu 68775. C. **93**. II. 551.)

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, *Erzeugung von Diazofarbstoffen auf der Faser.* Das im Hauptpatent beschriebene Zeugdruckverfahren läfst sich auch auf die Färberei ausdehnen, indem man einen mit Chromsalzen vorgebeizten Stoff mit einem beizenfärbenden Amidoazofarbstoff, welcher noch eine diazotierbare Amidogruppe enthält, ausfärbt und alsdann gemäfs dem Hauptpatent mit Nitritlsg. behandelt und mit einer Farbstoffkomponente kuppelt. Um z. B. Bordeaux mit weifsem Muster auf Baumwollgewebe zu erzeugen, wird letzteres mit Chromdisulfit geklotzt und das Muster mit Citronensäure herausgeätzt. Dann färbt man mit einer neutralen oder schwachsauren Lsg. des Farbstoffs. p-Phenylendiamin-azo-metakresotinsäure aus, wäscht, behandelt in einem durch Salzsäure angesäuerten Natriumnitritbad, wäscht und zieht durch eine Lsg. von β-Naphtolnatrium, wobei die braunrote Farbe der Diazoverb. sofort in ein schönes Bordeaux übergeht. Ein absolut echtes Schwarz erhält man in ähnlicher Weise aus dem Farbstoff m-Amidobenzoësäureazonaphtylaminsulfosäure durch Kupplung mit Äthyl-β-naphtylamin. (Patentbl. **14**. 910. DRP. 69445. 12/3. 92.; Zus.-Pat. zu 68529. 19/12. 91. C. **93**. II. 512.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Sulfosäuren des Methylbenzyl-, Äthylbenzyl- u. Dibenzylanilins.* Während beim Sulfurieren von Benzylsubstitutionsprodukten des Anilins mit niedrigprozentiger rauchender Schwefelsäure die Sulfogruppe stets in den Benzylrest eintritt, gelingt es, durch Verwendung von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure auch eine Sulfogruppe in den Phenylkern einzuführen und zwar in m-Stellung zur Amidogruppe. Man löst z. B. 10 kg Äthylbenzylanilin in 20 kg Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt, fügt zu der Lsg. noch 25 kg rauchende Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt u. erwärmt längere Zeit auf 60°, bis die ll. Disulfosäure gebildet ist. Dieselbe wird in das Kalksalz verwandelt, welches äufserst ll. ist; auch das Barytsalz ist in kaltem W. ll. Die Alkalisalze lassen sich durch Kochsalz ausscheiden, ebenso durch Natronlauge. In absolutem A. sind die Salze so gut wie unl. Die neuen Sulfosäuren sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. (Patentbl. **14**. 830 DRP. 69777. 14/10. 91.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane.* An Stelle von Alkalibisulfiten kann man in dem Verf. des Hauptpatents auch freie schweflige Säure anwenden. Man verfährt dabei

in der Weise, daſs man das Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit einer Auflösung von schwefliger Säure auf dem Wasserbad behandelt, eventuell unter Einleiten von schwefliger Säure. Aus der Flüssigkeit erhält man die Methansulfosäure durch Eindampfen oder deren Alkalisalze durch Aussalzen der mit Alkali neutralisierten Lsg. (Patentbl. **14**. 832. DRP. 69 948. 28/10. 92. — Zus.-Pat. zu 67 434. 21. 2. C. **93**. I. 1102.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe.* Die Farbstoffe, welche nach den Angaben der Patentschrift Nr. 66 712 aus Benzyl-α-naphtylamin und alkylierten Diamidobenzhydrolen erhalten können auch nach dem Verf. des Patentes Nr. 27 789 unter Verwendung von alkylierten Diamidobenzophenonen dargestellt werden. Man versetzt die Mischung der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphoroxychlorid und rührt einige Zeit unter Erwärmen auf 110°. Sodann nimmt man die Schmelze mit warmer verd. Salzsäure auf und scheidet aus der filtrierten Lsg. den Farbstoff durch Eingießen in viel W. ab. (Patentbl. **14**. 859. DRP. 69 863. 17/8. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine.* Die in der Patentschrift Nr. 62 018 beschriebene Überführung von Oxyanthrachinonen in Farbstoffe der Alizarincyaninreihe, durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure läſst sich weiter auf Anthrapurpurin, Oxyanthrapurpurin, Flavopurpurin, Oxyflavopurpurin, Anthraflavinsäure, Isoflavinsäure und Anthrarufin ausdehnen. Man gelangt auch auf diese Weise zu den bereits früher beschriebenen Polyoxyanthrachinonen, dem Alizarinpentacyanin und -hexacyanin des Patentes Nr. 66 153 und dem Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64 418. Man kann die Oxydation genannten Di-, Tri- u. Tetraoxyanthrachinone bei gewöhnlicher oder auch bei höherer Temperatur ausführen; im ersteren Falle finden sich die Oxydationsprodukte im Reaktionsgemisch in Form von Oxyanthrachinonen, welche durch Erhitzen mit W. oder verd. Säuren oder durch Behandeln mit schwefliger in die Hydrochinone, die Cyanine selbst, übergeführt werden können. (Patentbl. **14**. 831. DRP. 69 842. 23/1. 92.; VIII. Zus.-Pat. zu 62 018. 12/6. 90. — C. **92**. II. 343. und VII. Zus.-Pat. 68 123. C. **93**. II. 404.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine.* Nach dem Verf. des Patentes Nr. 62 018 lassen sich auch β-Nitroflavopurpurin und β-Nitroanthrapurpurin in Alizarincyanine überführen. Die so erhaltenen Produkte lösen sich in h. Sodalsg. mit schöner violetter Farbe; in essigsäurehaltigem W. mit blauroter Farbe, in konz. Schwefelsäure violettrot. Wolle wird violett bis blau gefärbt. Ferner hat sich ergeben, daſs die in der Patentschrift Nr. 69 842 beschriebene Oxydation erheblich glatter verläuft, wenn man die Ausgangsmaterialien in Form ihrer Arsensäureester verwendet. Man erhält diese beim Eintragen von trockener Arsensäure in die Lsg. des betreffenden Alizarinderivates in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wobei noch keine Oxydation stattfindet. (Patenbl. **14**. 831. DRP. 69 933. 6/2. 92.; IX. Zus.-Pat. zu 62 018. 12/6. 90. C. **92**. II. 343. und VIII. Zus.-Pat. zu 69 842. vorstehnd.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Farbstoffen aus der Klasse der Alizarincyanine bezw. Oxyanthradichinone.* Durch Sulfierung der Polyoxyanthrachinone, des Alizarinpenta- u. -hexacyanins des Patentes Nr. 66 153 und des Hexaoxyanthrachinons (Patent Nr. 64 418 entstehen Sulfosäuren, welche blaue Wollfarbstoffe von technischer Bedeutung sind. Zu ihrer Herstellung kann man auch in der Weise verfahren, daſs man die Sulfonsäuren der niedrig hydroxylierten Oxyanthrachinone nach den Angaben der Patentschriften Nr. 66 153 mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert. Aus den Sulfosäuren lassen sich die Cyanine durch Erhitzen mit verd. S. auf 100—220° wieder erhalten. Die Färbungen mit den genannten Cyaninsulfosäuren besitzen violette bis grünblaue Nüancen; ihre Lsg. in Ammoniak ist blauviolett, die in konzentrierter Schwefels. ebenso gefärbt. (Patentbl. **14**. 831. DRP. 69 934. 28/2. 92. — X. Zus.-Pat. zu 62 018. 12/6. 90. C. **92**. II. u. IX. Zus.-Pat. zu 69 933 vorstehend.)

Schluſs der Redaktion: den 14. Nov. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 23. 6. Dezember.

Anorganische Chemie.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Hydrate der Jodwasserstoffsäure* (vergl. **93**. I. 596). Durch Bestimmung der Gefrierpunkte wss. Lsgg. stellt Vf. die Existenz von drei Hydraten der Jodwasserstoffsäure fest: $HJ.2H_2O$, F. —43°; $HJ.3H_2O$, F. —48°, u. $HJ.4H_2O$, F. —36,5°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2307—10. 23/10. [9/8.].) Fromm.

George Watson, *Die Flüchtigkeit von Pyrophosphorsäure.* Nach Angabe der Handbücher wird Orthophosphorsäure bei 215° in Pyrophosphorsäure und diese bei Rotglut in Metaphosphorsäure verwandelt, welche bei dieser Temperatur langsam verflüchtigt wird. Über die Flüchtigkeit der Pyrophosphorsäure finden sich keine Angaben. Der Vf. fand, daſs Orthophosphorsäure auch bei mehrstündiger Erwärmung auf 230—235° nicht vollständig zu Pyrophosphorsäure entwässert wird, und daſs sich bei dieser Temperatur auch keine Phosphorsäure verflüchtigt. Die vollständige Umwandlung der Ortho- in Pyrophosphorsäure erfolgt bei 255 und 260°, und bei dieser Temperatur verflüchtigt sich die Pyrophosphorsäure allmählich. Bekanntlich zeigt die Orthoborsäure bei 100° das gleiche Verhalten, indem sie dabei in Metaborsäure übergeht und sich als solche verflüchtigt. Die Bildung der Metaphosphorsäure beginnt bei 290—300°. (Chem. News **68**. 199—200. 27/10.) Bodländer.

J. W. Retgers, *Die Umwandlung des gelben Phosphors in roten.* Vf. wies vor kurzem nach (**93**. I. 1060), daſs roter Phosphor krystallinisch und doppelbrechend ist. Muthmann hat später (S. 413) in Wiederholung der Verss. von Troost und Hautefeuille (C. r. **78**. 748) durch längeres Erhitzen von gelbem Phosphor auf 230° einen hellroten Phosphor von muscheligem Bruch erhalten, den er als einfach brechend u. amorph bezeichnet. Vf. hat nun die Umwandlung des gelben Phosphors bei allmählich gesteigerter Temperatur studiert. Für die Verss. bei niederen Temperaturen (—150°) schmolz er ein Körnchen gelben Phosphor zwischen ein Objekt- und Deckglas ein, welche, um ein Verbrennen zu verhindern, fest zusammengepreſst wurden. Es zeigte sich dabei, daſs der geschmolzene Phosphor beim Erkalten zu einer anscheinend amorphen Masse ohne krystallinische Struktur erstarrt. Beim Erhitzen findet ein kontinuierlicher Übergang vom gelben bis braunen Phosphor statt, aber keine plötzliche Umwandlung. Daneben tritt ein Körnigwerden des Phosphors ein, was auf das Entstehen einer neuen krystallinischen Modifikation hindeutet. Das Licht färbt den Phosphor auch allmählich rotbraun, das Körnigwerden findet dabei nicht statt. Die Wirkung des Lichtes ist jedoch nicht, wie vielfach angenommen wird, eine nur oberflächliche. — Bei stärkerem Erhitzen des Phosphors in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen treten zunächst dieselben Erscheinungen ein, später wird der Phosphor vollkommen undurchsichtig und graphitähnlich schokoladenfarbig. Vf. hat dann auch die langdauernde Erhitzung des Phosphors auf 250° wiederholt. Der erhaltene orangerote Phosphor ist in der That einfach brechend, da er aber auch eine ausgesprochene körnige Struktur besitzt, glaubt Vf., daſs hier eine zweite reguläre Modifikation vorliegt. Aus Lösungsmitteln krystallisiert der Phosphor bekanntlich in säulenförmigen Rhombendodekaedern; eine von Vernon als rhombisch bezeichnete Krystallisationsform scheint dagegen nicht zu existieren. Auch in Oktaedern

soll nach PELLETIER der Phosphor krystallisieren können, besonders aus ätherischen Ölen. Vf. konnte diese Angabe jedoch nicht bestätigen, ebensowenig konnte er den faserigen Phosphor von ROSE erhalten. Dagegen bekam er aus Benzol milchweifsen trüben Phosphor, der sich u. Mk. als ein Aggregat von regulären, säulenförmigen Dodekaedern erwies. (Z. anorg. Ch. 5. 210—30. 11/10. [19/7.].) MUHLERT.

H. Traube, *Über die Isomorphie des Natriumcarbonats mit dem Natriumsulfit.* Die grofse Ähnlichkeit, die die Carbonate und Sulfite der Alkalien, namentlich die Natriumsalze in ihrem Gehalt an Wasser zeigen, veranlafste den Vf., ihre krystallographische Verwandtschaft durch die Züchtung von Mischlingskrystallen, zunächst von den Hydraten mit 10 W. und mit 7 W. zu beweisen. In der ersteren Reihe sind die krystallographischen Konstanten nur vom Carbonat bekannt, nicht vom Sulfit, in der letzteren ist das eine Endglied, das Carbonat, rhombisch, das Sulfit monoklin, so dafs für dieselbe, da die Herstellung von Mischlingskrystallen gelang, Isodimorphie nachgewiesen ist. Des näheren wurden folgende Mischlingskrystalle dargestellt, deren Zus. und krystallographische Konstanten in der beigesetzten Tabelle zusammengestellt sind.

I. Hydrate mit 10 W.: 1. Auf 1 Mol. Carbonat 0,133 Mol. Sulfit. — 2. Auf 1 Mol. Carbonat 0,182 Mol. Sulfit.

II. Hydrate mit 7 W.: 3. Das Verhältnis zwischen Carbonat und Sulfit ist in 3. = 1 : 0,067; in 4. = 1 : 0,454; in 5. = 1 : 0,5; in 6. = 1 : 2; in 7. = 1 : 4.

Die krystallographischen Messungen ergaben:

$Na_2CO_3.10H_2O$: Pyramidenwinkel = 76° 28′; Säulenwinkel = 79° 40′.
1. Mischling: „ = 76° 52′: „ = 80° 20′.
2. „ „ = 76° 50′; „ = 80° 16′.
$Na_2SO_3.10H_2O$: nicht bestimmt.

$Na_2CO_3.7H_2O$: rhombisch; a : b : c = 0,751 : 1 : 0,360.
3. Mischling: rhombisch; a : b : c = 0,73782 : 1 : 0,35565.
4. „ rhombisch; a : b : c = 0,78057 : 1 : 0,36370.
5. „ monoklin; nicht meſsbar.
6. „ monoklin; a : b : c = 1,08953 : 1 : 0,75275; ac = 92° 88′.
7. „ monoklin; a : b : c = 1,08560 : 1 : 0,76230; ac = 92° 50′.
$Na_2SO_3.7H_2O$: monoklin; a : b : c = 1,048 : 1 : 0,765 ; ac = 93° 36′.

Die Resultate der chem. Unters. (a) werden mit den berechneten Werten aus den oben angegebenen Molekularverhältnissen (b) verglichen:

	SO_2	CO_2	Na_2O	H_2O	Summe	D.
1 a.	2,61	14,61	21,53	62,25	100	1,501
b.	2,60	13,43	21,75	62,22	100	—
2 a.	3,20	13,01	21,46	62,33	100	1,5025
b.	3,40	12,87	21,48	62,25	100	—
3 a.	1,75	17,60	26,53	54,03	100	1,521
b.	1,72	17,68	26,58	54,02	100	—
4 a.	8,49	12,42	26,09	52,99	100	1,531
b.	8,40	12,70	26,02	52,88	100	—
5 a.	8,94	11,98	25,98	52,79	99,69	1,550
b.	9,28	12,07	25,92	52,73	100	—
6 a.	16,50	6,58	25,36	59,56	100	1,556
b.	17,38	5,99	25,27	51,36	100	—
7 a.	20,38	3,66	25,03	50,83	100	1,558
b.	20,64	3,56	25,00	50,80	100	—

Wenn für die schweflige Säure bald eine symmetrische Strukturformel mit vierwertigem Schwefel (a), bald eine asymmetrische mit sechswertigem Schwefel (b) angenommen wird,

so entscheidet gerade die nachgewiesene Isomorphie der Sulfite mit den Carbonaten zu Gunsten der ersteren. — Alle Verss., Mischlingssalze von Alkalicarbonaten oder -sulfiten mit Alkalistannaten, -metasilikaten oder -hypophosphaten herzustellen, mifslangen. (Z. Krystall. **22**. 143—49. 12/9. [12/6.] Berlin. II. Chem. Inst. d. Univ.) NIES.

H. Traube, *Über das wasserfreie Natriumchromat und das Hydrat $Na_2CrO_4 . 4H_2O$.* Über die verschiedenen Hydrate und das wasserfreie Natriumchromat u. ihre Krystallformen widersprechen sich die Litteraturangaben, weshalb der Vf. zu einer Revision schritt. Neben dem dem Glaubersalz auch krystallographisch entsprechenden Hydrat mit 10 W. nahm WYROUBOFF auch ein solches mit 2 W., das sich bei 35—40° abscheide, an, fand aber eigentümlicherweise in krystallographisch-optischer Beziehung für dieses Salz eine vollkommene Übereinstimmung mit dem wasserfreien Natriumsulfat. Später untersuchte WYROUBOFF noch ein von GERNEZ dargestelltes Hydrat mit 4 W. (**91**. II. 145); RETGERS (**91**. II. 558) bezweifelt die Richtigkeit beider Angaben und ist geneigt, anzunehmen, dafs das angeblich 2 W. enthaltende Salz in Wirklichkeit wasserfrei ist, das Hydrat mit angeblich 4 W. dagegen 10 W. enthielt. Den ersteren der beiden von RETGERS geäufserten Zweifel bestätigt TRAUBE. Eine bei 60—70° verdampfte Lsg. von Natriumchromat lieferte wasserfreies Salz, denn die zuerst gefundenen 2—4% W. (das Hydrat mit 2 W. hätte übrigens 18,18% erfordert) sind auf einen Filz feiner Nadeln zurückzuführen, die die Krystalle bedecken und vermutlich aus Hydrat bestehen, und nach ihrer Entfernung waren die Krystalle wasserfrei, wie die unten gegebene Analyse 1a zeigt, die mit den Werten der Formel Na_2CrO_4 (1b) verglichen wird. Die Messung der rhombischen Krystalle von pyramidalen Typus ergeben folgende die Isomorphie mit Na_2SO_4 beweisenden Werte, die auch mit den von WYROUBOFF so nahe übereinstimmen, dafs es sicher ist, dafs auch diese sich auf ein wasserfreies Salz und nicht auf ein Hydrat mit 2 W. beziehen.

Na_2CrO_4 a : b : c = 0,58144 : 1 : 1,25135;
Na_2SO_4 a : b : c = 0,5918 : 1 : 1,250.

Wenn man dagegen eine bei 50° konz. Lösung abkühlen läfst, so scheiden sich feine gelbe Nädelchen ab, die nach den Resultaten der Analyse 2a und dem Vergleich mit den Werten der Formel unter 2b dem Hydrate WYROUBOFF's mit 4 W. angehören, mit dessen krystallographischen Zahlen auch genügende Übereinstimmung herrscht. Sie sind monoklin, nach c der c-Axe gestreckt und bilden oft Zwillinge nach (001):

TRAUBE: a : b : c = 1,11195 : 1 : 1,06240; ac = 105° 5′;
WYROUBOFF: a : b : c = 1,1064 : 1 : 1,0866 ; ac = 104° 53′.

1. Na_2CrO_4, a. Analyse, b. Formel. — 2. $Na_2CrO_4.4H_2O$, a. Analyse, b. Formel.

	CrO_3	SO_3	Na_2O	H_2O	Summe	D.
1a.	60,56	0,99	38,23	0,16	99,94	2,698
b.	61,83	—	38,17	—	100	—
2a.	41,36	0,61	26,67	30,92	99,56	—
b.	42,75	—	26,49	30,76	100	—

(Z. Krystall. **22**. 138—42. 12/9. [Juni.] Berlin. II. Chem. Inst. d. Univ.) NIES.

H. N. Warren, *Boreisen.* Eine Legierung aus Bor u. Eisen wird erhalten, wenn man den beim Vermischen von Eisenchlorürlsg. mit Boraxlsg. entstehenden Nd. mit Ferroborat mit Kohle reduziert. Es wird eine Eisenlegierung mit 4—5°, Bor gewonnen; dieselbe hat einen Bruch wie Mangan, ritzt Glas, ist in Säuren wl. und hat F. des Gufseisens. Auf billigerem Wege wird dieselbe Legierung dargestellt, wenn man ein Gemisch von Eisencarbonat oder Oxyd mit Boroxyd und Holzkohle erhitzt. Schmilzt man nur eine Unse der Legierung mit zwei Pfund Eisen zusammen, so übt die geringe in der Mischung enthaltene Menge Bor einen starken Einfluſs auf die Eigenschaften, indem das Metall denselben Bruch hat wie das Boreisen mit 4°/₀ Bor. (Chem. News **68**. 200—1. 27/10. Liverpool.) Bodländer.

Heinrich Goldschmidt und **Kyriakos L. Syngros**, *Über Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallcarbonaten.* 1. *Zink.* Wenn man eine wss. Lsg. von ZnCl₂ u. salzs. Hydroxylamin mit einer zur Bindung sämtlichen Chlors genügenden Menge Soda versetzt, so entsteht kein Nd., aber beim Durchleiten von Luft fällt ein weiſser, kryst. Körper von der Zus. $Zn(NH_2O)_2CO_3$, D_{18}. 0,882 34. — 2. *Eisen.* Bei Zusatz von Soda zu einer überschüssiges Hydroxylaminchlorhydrat enthaltenden Lsg. tritt bei einem gewissen Punkte plötzlich eine tiefdunkelrote Färbung auf, bei Durchleiten von Wasserstoff fällt ein schwarzer Nd. aus, der Eisen, Hydroxylamin u. CO_2 enthält, aber nicht rein erhalten werden konnte, da er sich beim Trocknen zers. — 3. *Mangan.* Der Nd. wurde erhalten durch Zusatz einer Lsg. von 4 Mol. Soda zu einer Lsg. von 1 Mol. Manganchlorür und 6 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat. Seine Zus. entspricht der Formel $4MnCO_3.3NH_2O.2H_2O$. — 4. *Nickel.* Hier erhält man eine tiefblaue Lsg., die beim Durchleiten von Luft oder beim Zusatz von mehr Soda eine grüne Fällung giebt, die aber keine konstante Zus. hat. — 5. *Kadmium.* Die Rk. liefert hier keinen kohlensäurehaltigen Körper, sondern einen weiſsen, kryst. Nd. von der Zus. $Cd(NH_2O)_2Cl_2$. Derselbe ist in kaltem W. wl., leichter in heiſsem, aus welchem er in kleinen, weiſsen Prismen erhalten wird, D_{18}. 2,72. Nach dem kryoskopischen Verhalten scheint es, daſs beim Zink und Eisen Molekülkomplexe $Fe(NH_2)_2$ vorhanden sind, die sich mit dem Rest der Kohlensäure verbinden, beim Mangan dagegen scheint eine Verb. von kohlens. Mangan mit Hydroxylamin und W. sich zufinden. (Z. anorg. Ch. **5**. 129—46. 11/10. 3/8. Anal. Lab. d. Polytechn. Zürich.) Meyer.

S. M. Jörgensen, *Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.* Kürzlich hat A. Werner (S. 16), ausgehend von den gegenseitigen Beziehungen der Metallammoniaksalze und Metallhydrate, eine neue Theorie über die Konstitution der anorganischen Verbb. überhaupt und speziell über die Metallammoniakbasen aufgestellt. Die hauptsächlichsten Einwände, welche er gegen die Blomstrand-Jörgensen'schen Theorien erhob, waren, daſs nach denselben sich nicht erklären lasse, daſs in Verbb. $M<^{(NH_3)_5}_{X_3}$ keines der negativen Radikale X mehr als Ion fungiere, wie z. B. im Triammoniumiridiumchlorid Palmær's und im salpetrigs. Triammoniumkobaltoxyd Erdmann's. Nun ist aber erstere Verb., die allerdings mit H_2SO_4 erhitzt werden kann, ohne daſs sich HCl entwickelt, nach Palmær wahrscheinlich ein Doppelsalz von Iridiumammoniumchlorid mit Iridiumchlorid, und es zeigen entsprechend zusammengesetzte unzweifelhafte Doppelsalze des Rhodiums, die Vf. dargestellt (s. u.), ein ähnliches Verhalten gegen konz. Schwefels. Das Erdmann'sche Salz steht nach Unterss. des Vfs. in naher Beziehung zum Dichrokobaltchlorid Reiset's, aus welchem es durch Erhitzen mit Natriumnitrit erhalten werden kann, und in welches es umgekehrt durch passende Behandlung mit HCl übergeht. Das Dichrokobaltchlorid aber ist als $Co\begin{cases}OH_2.Cl\\NH_3.Cl\\NH_3.NH_3.Cl\end{cases}$ aufzufassen, da einmal seine sämtlichen

Cl-Atome als Ionen fungieren u. das OH_2 Konstitutionswasser ist. Ebenso steht das ERDMANN'sche Salz in naher Beziehung zu einem vom Vf. entdeckten (s. u.) Nitratopurpureonitrat der Triamminkobaltreihe von der Konstitution $Co\begin{cases}NO_2\\NH_3.NO_2\\NH_3.NH_3.NO_2\end{cases}$. Beide Salze gehen durch Aufnahme von $2NH_3$ in Pentamminroseosalze über, während sie, falls sie nach der Formel $M<\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}$ zusammengesetzt wären, durch NH_3-Aufnahme Luteosalze liefern sollten. Die Bildung von ERDMANN's Salz aus diesen beiden Salzen entspricht der Bildung von Xanthosalzen aus Roseosalzen, es ist also als Xanthosalz der Triamminreihe aufzufassen von der Formel $Co\begin{cases}NO_2\\NH_3.NO_2\\NH_3.NH_3.NO_2\end{cases}$.

Isomer mit diesem ERDMANN'schen Salze sind eine Reihe vom Vf. neu dargestellter Doppelsalze, keines derselben ist jedoch damit identisch. Endlich führte WERNER noch als unerklärbar nach der BLOMSTRAND-JÖRGENSEN'schen Theorie das Kaliumdiamminkobaltnitrit von ERDMANN an. Demselben kommt nun nach Vf. wahrscheinlich die Formel $(NO_2)_2.CoNH_3.NH_3.NO_2.NO_2K$ zu, und steht dasselbe in naher Beziehung zu einer mit den GIBB'schen Croceosalzen isomeren Salzreihe, vom Vf. entdeckt u. (s. u.) als „Flavokobaltsalze" bezeichnet. Diese Salze liefern nämlich beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Essigs. dasselbe Doppelsalz, welches aus dem Kaliumdiamminkobaltnitrit durch Ammoniakaufnahme entsteht:

$$2(NO_2)_2.CoNH_3.NH_3.NH_3.NH_3.NO_2 + 4NaNO_2 + 2C_2H_4O_2 = (NO_2)_3.CoNH.NH_3.NO_2.NO_2.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Co(NO_2)_2 + 2NaC_2H_3O_2 + 2N_2 + 4H_2O$$

und:

$$2Co(NH_3)_2(NO_2)_4K + 2NH_3 = Co(NH_3)_2(NO_2)_2.(NH_3)_4.Co(NO_2)_2 + 2KNO_2.$$

Weiter als bis zu diesem sehr beständigen Doppelsalze geht die Überführung der einen in die andere Körperklasse nicht, doch lassen sich aus dem Doppelsalze in annähernd theoretischer Menge sowohl Flavosalze, als Diamminkobaltnitrite isolieren. Wie Vf. besonders feststellte, ist das ERDMANN'sche Kaliumkobaltdiamminnitrit mit keinem der aus Croceo- und Flavosalzen und Kaliumkobaltidnitrit oder Kaliumdiamminkobaltnitrid erhältlichen Doppelsalze, mit welchen es gleiche empirische Zus. hat, identisch. Die hauptsächlichen Einwände WERNER's gegen die Theorie Vfs. sind damit haltlos geworden. Es folgt der experimentelle Teil der äufserst interessanten Untersuchung des Vfs.

1. Zur Darstellung von Croceokobaltsalzen und über eine mit denselben isomere Salzreihe. Croceosalze lassen sich leicht nach folgendem Verf. aus Xanthokobaltsalzen, für die Vf. wiederum eine bequeme Darstellungsmethode aus Chloropurpureokobaltchlorid auffand (s. 2.), erhalten. Man l. 5 g Xanthochlorid und 10 g Natriumnitrit in 75 ccm h. W. und erhitzt unter allmählichem Zusatz von 20 ccm 30%ig. Essigs. 5—6 Stunden auf dem Wasserbade. $NO_2.Co(NH_3)_3Cl_2 + NaNO_2 + HNO_2 = (NO_2)_3Co(NH_3)_4Cl + NaCl + H_2O + N_2$. Die M. verd. man mit siedendem W. bis zur völligen Lsg. und erhält durch Zusatz von $SO_4(NH_4)_2$-Lsg. das wl. Sulfat. Zur Analyse wurde mit NaOH-Lsg. zersetzt, Co auf gewöhnliche Weise bestimmt und im Filtrat durch $KMnO_4$ die NO_2 titriert.

Ausgehend von den Tetramminroseosalzen (s. **93**. I. 341), gelangte Vf. nach derselben Methode, nach welcher Pentamminroseosalze in Xanthosalze übergehen, zu einer mit den Croceosalzen isomeren Salzreihe, der er den Namen *Flavosalze* giebt. *Flavokobaltnitrat*, $(NO_2)_2Co(NH_3)_4.NO_2$, wird erhalten, indem man 10 g reines Carbonatotetramminkobaltnitrat (**93**. I. 340) in einem Gemisch von 14 ccm Salpetersäure, D. 1,244, u. 100 ccm W. kalt auflöst, zu der nun Tetramminroseonitrat enthaltenden

Lsg. allmählich 20 g kryst. Natriumnitrit fügt, einige Minuten im sd. Wasserbade erwärmt, bis die Fl. braungelb geworden ist, dann rasch abkühlt u. 130 ccm Salpeters. hinzufügt. Das Ganze erstarrt zu einem Brei feiner Nadeln, welche aus saurem u. neutralem Flavonitrat bestehen. Aus h. mit Essigs. angesäuertem W. erhält man das neutrale Salz in dicken, gelbbraunen Prismen, l. in ca. 33 Tln. k. W., während Croceonitrat sich erst in ca. 400 Tln. W. l. Die Verschiedenheit beider Salze ergiebt sich auch aus der Verschiedenheit der Ndd., welche durch SS. und Salze in der Lsg. derselben hervorgerufen werden. *Flavodinitrat*, prächtig glänzender, braungelber Nd., bestehend aus mikr. Täfelchen. *Flavokobaltsulfat*, braune Prismen. *Flavokobaltchromat*, gelber, körniger, wl. Nd. *Flavokobaltdichromat*, hell orangegelber Nd. *Flavokobaltplatinchlorür*, matt braungelber, krystallinischer Nd., swl. in W., unl. in A. *Flavokobaltplatinchlorid*, gelbbraune Nadeln. *Flavokobaltgoldchlorid*, bräunlichgelber, krystallinischer Nd., etwas leichter l., als die Pt-Salze, nicht ganz unl. in absolutem A.

2. Zur Darstellung von Xanthokobaltsalzen und über eine mit denselben isomere Salzreihe. Nach der vom Vf. aufgefundenen Methode erhält man fast theoretische Ausbeuten an Xanthosalz, wobei sich als Übergangsglied eine den Xanthosalzen isomere Salzreihe bildet. 10 g Chloropurpureokobaltchlorid wurden in 150 ccm W. und 25 ccm 10%ig. Ammoniak warm gelöst, von etwas Kobaltoxyd abfiltriert, abgekühlt, genau mit verd. HCl neutralisiert u. dann in der Fl. 10 g krystallisiertes $NaNO_2$ gelöst. Durch Hinzufügen von etwa 10 ccm halbverd. HCl wird fast alles Kobalt als chamoisfarbiger, homogener Nd. abgeschieden. Beim Stehen, beim Erwärmen für sich oder in wss. Lsg. (10 Tle. W. und einige Tropfen NH_3, Abkühlen und 10 Tle. konz. HCl zugeben) geht dies Salz quantitativ in Xanthokobaltchlorid über. Von diesem unterscheidet es sich durch seine geringere Löslichkeit in W. (1 : 200) durch die mehr rötliche Farbe seiner Lsg. und verschiedene Rkk. Kaliumplatinchlorür giebt einen scharlachroten Nd., ebenso Wasserstoffplatinchlorid, $K_2Cr_2O_7$ einen voluminösen orangen Nd., Ammonnitrat einen scharlachroten Nd. Das neue Salz ist kein Roseosalz, da es wasserfrei ist, möglicherweise enthält es die O.NO-Gruppe in der Purpureostellung u. wäre dann als Nitritokobaltchlorid zu bezeichnen. — Über die bisher wenig bekannten Xanthosalze teilt Vf. einige Rkk. mit, ausgeführt mit einer 2%ig. (gesättigten) Lsg. Fällungen werden hervorgebracht durch: 2 Vol. verd. HCl, HBr und HNO_3 (orange), festes Jodkalium (dunkelgelb), Kaliumplatinchlorür (chamois, kryst.), Wasserstoffplatinchlorid (ledergelb, u. Mk. rhombische Tafeln und gezahnte Nadeln), Wasserstoffsiliciumfluorid, Wasserstoffgoldchlorid (gelbbraune Nadeln), $HgCl_2$ (hellledergelbe Nadeln), Natriumdithionat (gelb), K_2CrO_4 (citronengelb, völlige Fällung), $K_2Cr_2O_7$ (orangegelb), Ammonoxalat, Kaliumferrocyanid (schön rot, kryst.), Kaliumdijodid (dunkel kantharidenglänzend). *Saures Xanthokobaltsulfat*, $4NO_2.Co(NH_3)_5SO_4 + 3H_2SO_4$, aus wss. Lsg. durch A. gefällt, bildet feine, gelbe Nadeln. *Normales Xanthokobaltsulfat* wird aus dem vorhergehenden Salze erhalten, indem man es einige Male mit A. behandelt, dann in W. l. u. mit A. fällt. Gelbe, kleine, kurze Prismen.

3. Über Verbindungen der allgemeinen Formel $M^{III}(NH_3)_3X_3$. Über die theoretische Bedeutung derartiger Verbb. s. Einleitung. A. *Von zwei isomeren Verbindungen*, *$Rh(NH_3)_3Cl_3$*. 1. *Luteorhodium-Rhodiumchlorid*, $Rh(NH_3)_5Cl_3.RhCl_3$, kann krystallinisch erhalten werden, wenn man 1 g Luteorhodiumchlorid in 600 ccm h., halbverd. Salzs. l. und mit einer verd. sauren Natriumrhodiumchloridlsg. versetzt. Das Salz kann mit konz. Schwefels. im Wasserbade erhitzt werden, ohne HCl zu entwickeln. 2. Chloropurpureorhodium-Rhodiumchlorid, $3ClRh(NH_3)_5.Cl_2.2RhCl_3$, wird erhalten durch Fällung einer Chloropurpureorhodiumchlorid- mit einer sauren Natriumrhodiumchloridlsg. Blafsroter, undeutlich kryst. Nd. von der gleichen Beständigkeit gegen konz. H_2SO_4, wie voriges Salz.

B. *Von acht isomeren Verbindungen* $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$. Die Doppelsalze, welche Luteo-, Xantho- u. Croceokobaltsalze mit Natriumkobaltidnitrit u. Kaliumdiamminkobaltnitrit bilden, müssen isomer sein und obige empirische Zus. haben. Zweck des Vfs. bei der Darst. dieser Salze war ferner, zu untersuchen, ob das oben erwähnte salpetrigsaure Triamminkobaltoxyd ERDMANN's mit einem dieser Salze identisch sei. Diese Doppelsalze wurden auf übliche Weise durch Vermischen von Salzlsgg. der beiden Komponenten erhalten. 1. *Luteokobalt-Kobaltidnitrit*, $Co(NH_3)_6.(NO_2)_6Co$, gelber, pulveriger Nd., fast unl. in kaltem W. 2. *Xanthokobalt-Kobaltidnitrit*, $[NO_2.Co(NH_3)_5]_2.[Co(NO_2)_6]_2$, gelbbrauner, kryst. Nd. 3. *Croceokobalt-Kobaltidnitrit*, $[(NO_2)_3.Co(NH_3)_4]_3.(NO_2)_6Co$, orangeroter, glänzend kryst. Nd., u. Mk. rhombische Tafeln von annähernd 60°. 4. *Flavokobalt-Kobaltidnitrit*, $[(NO_2)_3.Co(NH_3)_4]_3.(NO_2)_6.Co.2H_2O$, glänzender, goldfarbener Nd., bestehend aus rhombischen Tafeln von 112° oder 56°. 5. *Luteokobalt-Diamminkobaltnitrit*, $Co(NH_3)_6.[(NO_2)_3(NH_3)_2Co(NO_2)_2]_2$, orangegelber, körnig kryst. Nd. 6. *Xanthokobalt-Diamminkobaltnitrit*, $[NO_2.Co(NH_3)_5].[(NO_2)_2(NH_3)_2Co(NO_2)_2]_2$, orangegelber, körnig kryst. Niederschlag, bestehend aus Oktaedern. 7. *Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit*, $(NO_2)_3Co(NH_3)_4.(NO_2)_3(NH_3)Co(NO_2)_2$ (u. Mk.), kurze, orangegelbe Nadeln. 8. *Flavokobalt-Diamminkobaltnitrit*, $(NO_2)_3.Co(NH_3)_4.(NO_2)_3(NH_3)_3.Co.(NO_2)_3$, gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag. Die interessanten Bildungsweisen dieses Doppelsalzes aus Diamminkobaltnitrit oder aus Flavokobaltnitrat durch Einwirkung von NH_3, resp. von HNO_2 sind in der Einleitung erwähnt.

C. Über einige Triamminkobaltsalze. Verfasser erhielt durch Oxydation einer ammoniakalischen, mit Ammonnitrat versetzten Lösung von Kobaltnitrat zwei neue Salze, deren eines (schwarzgrüne, stark dichroitische Nadeln) das Nitrat der von MAQUENNE und VORTMANN untersuchten Anhydrooxykobaltiaksalze, das andere (tief karmoisinrote Nadeln) wahrscheinlich ein Nitratotriamminkobaltnitrat darstellt. 50 g Kobaltcarbonat werden in Salpetersäure gelöst, mit 200 g NH_4NO_3 versetzt u. filtriert. Zur Lsg. giebt man 600 ccm 20%ig. Ammoniakwasser und saugt 36—48 Stunden einen kräftigen Luftstrom durch. Nachdem nach 5—6 Tagen durch Verdunsten an der Luft das überschüssige NH_3 verschwunden, wird die einen dicken Brei bildende M. mit einem Gemisch von 1 Vol. konz. Salpeters. und 2 Vol. W. auf das Filter gebracht. Das ausgeschiedene Salz ist Anhydrooxykobaltiaknitrat (durch Umkryst. aus dünner NO_3H rein zu erhalten). Das Filtrat wird auf 700 ccm eingedampft, nach Erkalten von dem gebildeten Nitratopurpureonitrat (Ausbeute ca. 30 g) abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand werden nach Auswaschen mit kalter, verd. HNO_3 etwa 22 g des neuen Triamminkobaltnitrats erhalten von der Zus. $Co(NH_3)_3(NO_3)_3$. Dies Salz ist selbst in W. unl., geht aber beim Stehen mit W. in eine l. Form über, welche das entsprechende Roseonitrat darstellt. Aus diesem Salze läßt sich leichte *Rose's Dichrokobaltchlorid* darstellen, indem man es 24 Stunden mit 5 Tln. W. stehen läßt und dann mit 4 Vol. konz. HCl versetzt. Das Dichrochlorid wird so in ziemlich großen, wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Es bildet hexagonale Prismen von prachtvollem Dichroismus. Die blaßroten, sechsseitigen Tafeln, welche ROSE daneben erhielt, sind nicht Dichrosalz. Das Salz verliert über 100° an Gewicht, doch tritt keine Konstanz ein, es geht aber dabei in grünes Praseosalz über. Mit konz. H_2SO_4 entwickelt es schon in der Kälte reichlich HCl, und aus wss. Lsg. wird durch Silbernitrat alles Chlor gefällt. Dichrokobaltchlorid und das Roseotriamminkobaltnitrat geben in wss. Lsg. dieselben Rkk. ($K_2Cr_2O_7$ dunkeloliver Nd., Na_2PtCl_6 rotbraune Sterne uud Tafeln, K_2PtCl_4 brauner, amorpher Nd.). Mit Kaliumgoldchlorid giebt das Chlorid einen reichlichen gelbbraunen Nd. von dünnen Nadeln, das Nitrat einen rotbraunen Nd. von dünnen Tafeln. Aus beiden Salzen läßt sich leicht *Nitrotriamminkobaltnitrit* (= ERDMANN's Triamminkobaltnitrit) durch Erwärmen mit

Natriumnitrit erhalten. Dasselbe bildet bräunlichgelbe, rhombische Tafeln von 114° oder flache Nadeln von 57°. Über die Konstitution dieser Salze s. Einleitung.

4. Über ein *Chloronitrotetramminkobaltchlorid*. Bei der Darst. des Nitritammonkobaltnitrits nach dem Verf. von GIBBS (freiwillige Oxydation von einer mit etwas Essigs. versetzten Lsg. von Kobaltchlorür und Ammoniumnitrit), welche übrigens nur sehr schlechte Resultate liefert, erhielt Vf. ein gelbes, in W. wl. Salz, welches seinen Rkk. und seiner Zus. nach ein Chloronitrotetramminchlorid zu sein scheint. $(NO_2)Cl.Co(NH_3)_4Cl$. (Z. anorg. Ch. **5**. 147—96. 11/10. [13/8.] Kopenhagen. Polyt. Laborat.) MÜHLERT.

J. W. Retgers, *Über das Krystallsystem des Zinnjodids*. Gegenüber den gewöhnlichen Angaben der Lehrbücher, daſs SnJ_4 tesseral krystallisiere, Angaben, die GROTH dahin erweitert, daſs es pentagonal hemiëdrisch sei, hatte NORDENSKIÖLD (1874) für SnJ_4 ein rhombisches System annehmen zu müssen geglaubt. RETGERS beweist nun, daſs die aus Lsgg. in Methyljodid, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol oder Ä. gewonnenen Krystalle des SnJ_4 sämtlich isotrop sind. Sie werden vorwiegend aus O gebildet, oft mit untergeordnetem Pentagondodekaeder, seltener mit dem Ikositetraeder (211). NORDENSKIÖLD's abweichende Angaben lassen sich nach RETGERS nur durch die Unterlassung der optischen Unters. und durch das Auftreten von Verzerrungen erklären, denn die von NORDENSKIÖLD gefundenen Zahlen weichen sehr wenig von den durch das tesserale System geforderten ab. So fand NORDENSKIÖLD für die als Oktaederwinkel aufzufassenden Neigungen 109° 22′, 109° 30,5′ u. 109° 13′, während der Winkel des tesseralen Oktaeders 109° 28′ 16″ beträgt, u. das Axenverhältnis wurde ebenfalls in naher Übereinstimmung mit 1:1:1 zu 1:0,9942:0,9925 gefunden. Etwas anders liegt die Sache mit dem bei der Sublimation gewonnenen SnJ_4; hier bilden sich schwefelgelbe Skelette und Dendriten, die in ihrer Dehnung nach einer Axe für einen tesseral krystallisierenden Körper etwas ungewöhnliches haben. Da sie sich aber ebenfalls als vollkommen isotrop ergaben, so wird auf die analogen Fälle, z. B. auf das haar- und nadelförmig entwickelte Kupferoxydul hingewiesen. Übrigens entstehen bei der Sublimation neben diesen isotropen Körpern noch schwarzbraune, doppeltbrechende u. stark pleochroitische Partien, die RETGERS (allerdings ohne weitere Unters.) geneigt ist, für eine zweite, nicht tesserale Modifikation des SnJ_4 zu halten, die übrigens viel labiler, als die tesserale, sein würde, da sie schnell in ein trübes Aggregat übergeht. Da auch für CJ_4 und SiJ_4 tesserale Oktaeder angegeben werden, so ist eine Isomorphie dieser Körper mit SnJ_4 sehr wahrscheinlich, was namentlich für die Hereinziehung des Kohlenstoffes in eine derartige isomorphe Reihe eine groſse theoretische Wichtigkeit haben würde, wobei ferner der Nachweis auch von Formen pentagonaler Hemiëdrie an den Krystallen dieser Körper wichtig erscheinen würde, denn gerade von RETGERS wird ja gewiſs mit Recht die willkürliche Dehnbarkeit des Begriffes der Isomorphie bekämpft, die sich so oft schon mit einer „durch geschicktes Multiplizieren mit Faktoren“ herbeigeführten „Übereinstimmung“ begnügt.

Zinntetrabromid ist nicht isomorph mit SnJ_4, denn es erwies sich als doppeltbrechend, würde übrigens auch bei Annahme eines rhombischen Systems für SnJ_4 nicht als isomorph anzunehmen sein, weil der Typus der Krystalle beider Körper ein durchaus verschiedener ist. Von *Zinntetrachlorid* sind Krystalle bislang nicht dargestellt, wohl auch nur schwierig zu erhalten, da dasselbe noch bei −29° flüssig ist; doch ist RETGER's geneigt, für dieses Haloidsalz ein rhombisches System anzunehmen, da im allgemeinen Chloride und Bromide isomorph sind, Jodide aber von ihnen krystallographisch abzuweichen pflegen. (Z. Krystall. **22**. 270—73. 27/10. Haag.) NIES.

Edgar F. Smith und **Philip Maas**, *Das Atomgewicht von Molybdän*. Durch Erwärmung von gewogenen Mengen reinem Natriummolybdats in einem Strom

trockenen HCl-Gases auf 150—200° wurde das Molybdän in Form der Verb. MoO_3. 2HCl verflüchtigt, und das zurückbleibende Chlornatrium wurde gewogen. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung:

$$Na_2MoO_4 + 4HCl = 2NaCl + MoO_3.2HCl + H_2O.$$

Das Molybdat wurde in wasserfreiem Zustande angewandt; D. desselben ist 6,9780. Zehn Verss. führten zu Werten für das Atomgewicht des Molybdäns, die zwischen 96,031 und 96,130 liegen und den Mittelwert **96,087** haben. Die Werte beziehen sich auf Na = 23,05, Cl = 35,45 und O = 16 u. sind auf den leeren Raum reduziert. Zur Kontrolle wurde im Chlornatrium das Chlor als Chlorsilber bestimmt, wobei sich der Mittelwert 96,10 ergab. (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. 1893. Sept. [19/9.*]; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

R. Péchard, *Verbindungen der Molybdate mit schwefliger und seleniger Säure.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **30**. 395—411. — C. **93**. II. 357. 421.) ARENDT.

Berthelot, *Über einige im Mittelalter bekannte Metalllegierungen.* Eine Legierung aus Kupfer und Antimon, welche eine goldähnliche Farbe besitzt, wird in einer arabischen Abhandlung über Alchemie beschrieben. Schon ALBERTUS MAGNUS erkannte, daſs die Legierung kein Gold ist, da sie sich in der Hitze oxydiert. Die Herstellung einer ähnlichen Legierung mit 6% Antimon wurde 1891 patentiert (vgl. HELD, **91**. I. 495). Eine Legierung aus Kupfer und Eisen wurde durch Zusammenschmelzen der Feilspäne beider Metalle mit Realgar hergestellt. Die Beschreibung des Prozesses findet sich im Liber sacerdotum aus dem 13. Jahrhundert. (Ann. Chim. Phys. [6.] **30**. 285—88. Oktober.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

J. Beckenkamp, *Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen. Mit 10 Figg.* 1. *β-Naphtol-(γ)α-monosulfosaures Natron*, $C_{10}H_6.OH.SO_3Na$, rhombisch mit 0,8466 : 1 : 2,9752 und von tafelförmigem Habitus nach (001).

2. *Diacetylester des Dioxynaphtalins*, $C_{10}H_6<^{O.CO.CH_3}_{O.CO.CH_3}$, rhombisch mit 0.7574 : 1 : 0,4781 und von prismatischem Typus nach (110).

3. *Jodmethylat des ana-γ-Dibromchinolins*, $C_9H_5Br_2N.CH_3J$, monoklin mit 0,8394 : 1 : 1,5109 und ac = 70° 6′; tafelförmig nach (001).

4. *a-m-Nitro-o-chlor-p-toluylsaures Magnesium*, $(CH_3.C_6H_2.NO_2.Cl_2.CO_2)_2Mg + 8H_2O$, triklin mit 0,6795 : 1 : 2,1540, bc = 68° 53′, ac = 81° 26′, ab = 90° 45′; tafelförmig nach (001).

5. *m-a-m-Dinitro-o-chlor-p-toluylsaures Barium*, $CH_3.C_6H.NO_2.NO_2.Cl.CO_2)_2Ba + H_2O$, triklin mit 0,8524 : 1 : 0,4632, bc = 57° 13′, ac = 149° 0′, ab = 141° 22′; säulenförmig nach (110). (1$\bar{1}$0).

6. *Trinitrobutyltoluol (künstlicher Toluolmoschus)*, $C_6H.CH_3.C(CH_3)_3.(NO_2)_3$, monoklin mit 0,6168 : 1 : 0,7142, ac = 77° 0′; an den Krystallen herrscht bald die Basis vor, bald sind sie prismatisch nach der c-Axe.

7. *Trinitrobutylxylol, künstlicher Xylolmoschus*, $C_6(CH_3)_2C(CH_3)_3(NO_2)_3$, monoklin mit 1,3225 : 1 : 0,8313, ac = 72° 15′; prismatischer Typus durch Vorherrschen von (110).

8. *Papaverinäthylbromid*, $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Br + 2{,}5H_2O$; das Präparat war früher (1886) schon von dem Vf. untersucht und als monoklin bestimmt worden, während es v. FOULLON kurz zuvor (1885) für rhombisch erklärt hatte, bei einer Wiederholung der Unters. aber (1887) auch ein monoklines System fand. Vom Vf. neuerdings ausgeführte Messungen lieferten zuerst ein monoklines System mit 1,1074 : 1 : 1,6274, ac = 89° 32′. Als aber behufs optischer Prüfung die Krystalle umkrystalli-

siert wurden, resultierten trikline Formen, und da die erst beschriebene Modifikation auf keinem Wege wieder hergestellt werden konnte, so ist der Vf. anzunehmen geneigt, daſs auch sie dem triklinen Systeme angehört hat. Die Messungen an den zweifellos triklinen Produkte der Umkrystallisierung ergaben 1,1883 : 1 : 0,8[illegible], bc = ab = 90°, ac = 75° 31′; der Habitus ist entweder prismatisch nach der c-Axe oder tafelförmig nach (1$\bar{1}$0). (Z. Krystall. **22**. 129—37. 12/9. Mühlhausen.) Nies.

G. Lemoine, *Zersetzung der Oxalsäure durch Ferrisalze.* (Ann. Chim. Phys. [6] **30**. 289—395. — C. **91**. II. 2; **93**. I. 1007. 1057.) Ahrens

S. Ruhemann, *Über gebromte Alkylmalonsäureester und deren Einwirkung auf Natriummalonsäureester.* Aus Malonsäureestern und einem Mol. Brom entsteht in gelindem Erwärmen *Brommethylmalonsäureester*, $CH_3Br.C(COOC_2H_5)_2$, K_{15}. 115—118°, D^{12}_{12}. 1,3370, und *Bromäthylmalonsäureester*, $C_2H_5Br.C(COOC_2H_5)_2$, K_{16}. 125°, D^{16}_{4} = 1,3150. Aus dem Brommethylmalonsäureester und Natriummalonsäureester entsteht Dicarbontetracarbonsäureester, $(COOC_2H_5)_2.C:C(COOC_2H_5)_2$, der von Conrad und Guthzeit aus Bromnatriummalonsäureester erhalten ist. Es tritt deshalb wohl zunächst Bildung von Natriumbrommalonester und Methylmalonester ein, letzterer konnte neben dem Tetracarbonester nachgewiesen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2356—58. 23/10. [14/8.] Gonville u. Cains College, Cambridge.) Wagner.

G. Wyrouboff, *Über die Krystallform der Bernsteinsäure. Mit zwei Fig.* Während Rammelsberg für Bernsteinsäure ein rhombisches System angiebt, beruht dies nach dem Vf. auf einem Irrtum, dadurch entstanden, daſs Rammelsberg seine Beobachtung auf gewisse rhombischen Formen ähnliche Zwillinge beschränkte. In Wirklichkeit sind die Krystalle monoklin mit 0,5688 : 1 : 0,6195, ac = 88° 40′, tafelförmig nach (001) und deutlich spaltbar nach (010), weniger gut nach (111). Die Doppelbrechung ist stark, der optische Axenwinkel = 85° 50′, die Dispersion stark. (Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 35—37. 9/3.* Paris.) Nies.

G. Pulvermacher, *Zur Kenntnis des Formaldehyds.* Hydrazinhydrat giebt mit Formaldehyd das dem Benzalazin entsprechende *Dimethylenhydrazin* oder *Formazin*, $C_2H_4N_2$, doch ist die Verb. zweifellos polymer. Die Verb. wird leicht wieder gespalten, bei der Reduktion entsteht Ammoniak und Methylamin. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2360—63. 23/10. [9/10.].) Wagner.

Karl Kjellin, *Über substituierte Hydroxylamine.* Vf. hat Syn-m-nitrobenzaldoxim in der Kälte alkyliert und durch Spaltung mit Säure *β-Äthylhydroxylamin*, $C_2H_5NH.OH$, und *β-Methylhydroxylamin*, $CH_3.NH.OH$, erhalten. Die freien Basen erhielt Vf. nach Lobry de Bruyn's Verfahren mit Natriumalkoholat, Nadeln aus h. Lg., F. 59—60°, bezw. Prismen, F. 36—42°. Phenylisocyanat wirkt auf die Basen unter Bildung der Verb. $CO<\frac{N(C_2H_5)OH}{NH.C_6H_5}$, F. 98°, und $CO<\frac{N(CH_3)OH}{NH.C_6H_5}$, Tafeln aus h. Lg., F. 93—84° (?). Entsprechend entsteht aus Hydroxylamin der sym. *Phenyloxylharnstoff*, $CO<\frac{NH.OH}{NH.C_6H_5}$, F. 144° unter Zers. Diese Verb. reagiert, wenn verschieden von den vorigen, mit einem zweiten Mol. Phenylcyanat unter Bildung von *Diphenyloxybiuret*, $C_6H_5.NH.CO.N(OH).CO.NH.C_6H_5$, Nadeln aus h. A., F. 178°, das auch beim Umkrystallisieren des Phenyloxylharnstoffes aus h. A. entsteht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2377—85. 23/10. [1/10.] Heidelberg.) Wagner.

Causse, *Einwirkung von Aldehyden auf polyvalente Phenole, aromatische Acetale.* Das Resorcin wirkt wie ein einatomiges Phenol auf den Aldehyd u. liefert das alkylierte Resorcinacetal, in dem 2 Mol. Resorcin auf 1 Mol. Aldehyd kommen. Chloral oder Glyoxylsäure geben das nämliche Acetal, *Glyoxylresorcinacetal*, welches die analoge Konstitution wie das Resorcinäthylacetal besitzt. Mit dem Pyrogallol verbindet

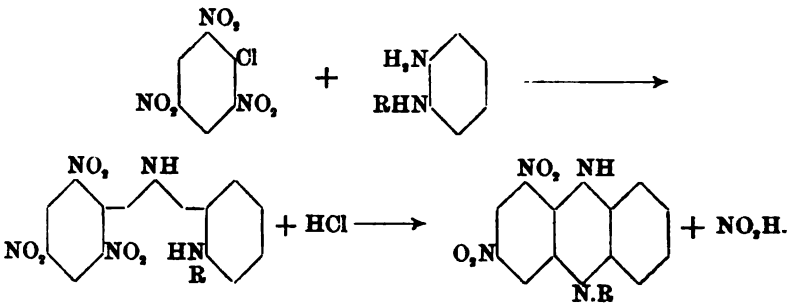
sich der Aldehyd zum *Äthylpyrogallolacetal*, in dem nur ein Mol. Pyrogallol vorhanden ist. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 3/9.) PROSKAUER.

A. Gödike, *Über Doppelverbindungen der Pikrinsäure mit Phenolen.* Man läßt beide Verbb. in alkoh. Lsg. auf einander einwirken. Das *Phenolpikrat*, $C_6H_5(OH).2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, schm. bei 53°, das *o-Kresolpikrat*, $2C_6H_4(CH_3)OH.3[C_6H_2(NO_2)_3OH]$, bei 88°, das *Dioxybenzolpikrat*, $C_6H_4(OH)_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bei 122°, das *Guajakolpikrat*, $C_6H_4(O.CH_3).OH.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, bei 86°, das *Kreosolpikrat*, $C_6H_3.CH_3.OCH_3.OH.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, bei 96° C. Alle diese Verbb. krystallisieren gut. Das Pyrogallol und Phloroglucin verbinden sich mit Pikrinsäure nicht. Das *Dimethylpyrogallol* liefert ein Pikrat von der Zus. $C_6H_3(OCH_3)_2OH.C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 53° C. Auch die halogensubstituierten Phenole bilden Pikrate. (Wladamosci Farmac. 1893. Nr. 16; Pharm. Post. **26**. 465—66. Lab. v. Prof. NENCKI.) PROSKAUER.

F. Kehrmann und **J. Messinger**, *Notiz über m-Dijodchinon.* Die bisher aus Dijod-p-amidophenol erhaltene Verb. entsteht auch durch Oxydation von s-Trijodphenol durch CrO_3. Es entsteht ein noch zu untersuchendes Nebenprod., das bisherige Verfahren eignet sich zur Darst. besser. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2377. 23/10. [7/10.] Cassel.) WAGNER.

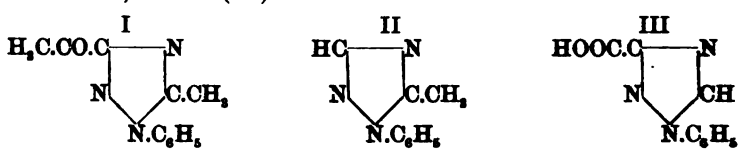
Henry Trimble u. **Josiah C. Peacock**, *Die Darstellung von Eichengerbstoffen mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung von Aceton als Lösungsmittel.* Der offizinelle Ä. von D. 0,750 wirkt als Extraktionsmittel für Tannin aus armem Rohmaterial, z. B. Eichenrinde ebenso wie ein Gemisch aus A. und Ä., er extrahiert aber zu langsam und ist zu teuer. Essigäther ist ein weit besseres Lösungsmittel, aber zu teuer. W. wirkt nur sehr langsam, u. ist die Ausbeute an gereinigtem Tannin sehr gering. Die meisten Vorzüge besitzt das bisher für die Extraktion des Tannins noch nicht vorgeschlagene Aceton. Aceton extrahiert das Tannin besser als Ä., ist billiger als dieser, extrahiert weniger Zucker und andere Kohlehydrate und läßt sich durch Dest. leicht wieder gewinnen. Man übergießt die gepulverte Rinde mit dem Aceton, läßt dasselbe 48 Stunden darüber stehen und dann abfließen und wäscht mit Aceton nach, bis halb soviel Liter abgeflossen, sind als die Rinde in Kilo wiegt; es ist dann die Rinde meist völlig erschöpft. Man destilliert, zuletzt unter vermindertem Druck, das Aceton ab, nimmt den Rückstand mit w. W. auf, läßt abkühlen, filtriert und verdünnt das Filtat so lange mit W., bis erneuter Wasserzusatz keine weitere Fällung der Anhydride bewirkt. Das hellrote Filtrat hiervon wird mehrmals mit Essigäther ausgeschüttelt, die Auszüge werden vereinigt, und der Essigäther wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit k. W. aufgenommen, filtriert und wieder mit Essigäther geschüttelt. Diese Behandlung wird so lange fortgesetzt, bis der Rückstand der Dest. des Essigsäureäthers in W. klar l. ist. Man l. zur Entfernung der fest anhaftenden letzten Mengen Essigäther in alkoholhaltigem Ä., destilliert diesen ab, entfernt aus dem Rückstand durch Extraktion mit absolutem Ä., Harz und krystallinische Substanzen und erhält so ein nahezu reines, leicht und völlig in W. l. Produkt. Es wurden nach dieser Methode die Rinden folgender Quercusarten extrahiert: alba, coccinea, tinctoria, falcata, palustris, Prinus, bicolor, stellata, Phellos und rubra. Wenn man den Rückstand vom Aceton statt in reinem W. in einem Gemisch aus 4 Teilen W. und 1 Teil A. l., bilden sich zuweilen weniger Anhydride. Filtration der wss. Lsg. des ersten Acetonrückstandes durch eine Schicht eines mit Bleizucker in einem Teil der Lsg. hervorgerufenen Nds., ergab ein farbloses Filtrat, aber große Verluste an Tannin. (J. Amer. Chem. Soc. **15**. 344—47. Worlds Congreſs of Chemists. 23/8.) BODLÄNDER.

F. Kehrmann und **J. Messinger**, *Über die Einwirkung von Pikrylchlorid auf monalkylierte o-Diamine.* Die Rk. verläuft wie bei o-Amidophenol nach dem Schema:



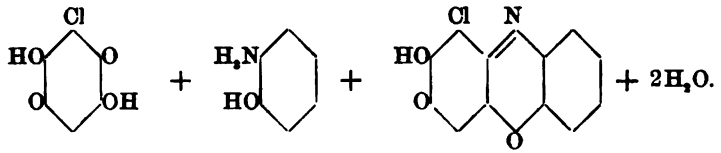
Beschrieben ist die Darst. von *N-Methyldinitro-dihydrophenazin*, $C_{13}H_{10}N_4O_4$, dunkelviolette Schuppen, F. 240° unter Zersetzung; *N-Äthyldinitrodihydrophenazin*, $C_{14}H_{12}N_4O_4$, kupferige Nädelchen, F. 246° u. Zers.; *N-Benzyldihydrodinitrophenazin* und *N-Phenyldihydrodinitrophenazin*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2372—75. 23/10. 7/10. Aachen und Cassel.) WAGNER.

Eug. Bamberger u. **Paul de Gruyter**, *Über die Konstitution der Cyanphenylhydrazine und der aus denselben darstellbaren Triazolkörper* (VIII. Mitteilung über gemischte Azokörper.) Dem von J. A. BLADIN (**92**. I. 628. 815) aus Dicyanphenylhydrazin und von ANDREOCCI (**92**. I. 432) aus Acetylurethan dargestellten Phenylmethyltriazolin wird die gleiche Konstitutionsformel zugeschrieben, obwohl die Körper nicht identisch sind. Vff. kommen auf einem anderen Wege als BLADIN zu dessen *Phenylmethyltriazol*, F. 191°, und beweisen durch diese Darst., daſs diesem Körper eine andere Konstitutionsformel zukommt, als die von BLADIN aufgestellte. Mit der Formel BLADIN's für das Triazol fällt auch die des Dicyanphenylhydrazins, für welchen Körper Vff. eine neue Formel aufstellen und durch Synthesen beweisen. — *Formaxylmethylketon*, $H_3C.CO.C\lessdot^{N:N.C_6H_5}_{N.NH.C_6H_5}$, geht durch Behandlung mit Schwefelammonium in *Acetylamidrazon*, F. 183°, $H_3C.CO.C\lessdot^{NH_2}_{N.NH.C_6H_5}$, letzteres bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in *Phenylacetylmethyltriazol*, F. 88—89° (I), über. Bei der Oxydation mit Permanganat in Ggw. von Soda entsteht *Phenylmethyltriazolcarbonsäure*, F. 177°, und durch Erhitzen des Silbersalzes derselben *Phenylmethyltriazol*, F. 191° (II). Wird in Ggw. von Kalihydrat oxydiert, so entsteht *Phenyltriazolcarbonsäure*, F. 185° (III):



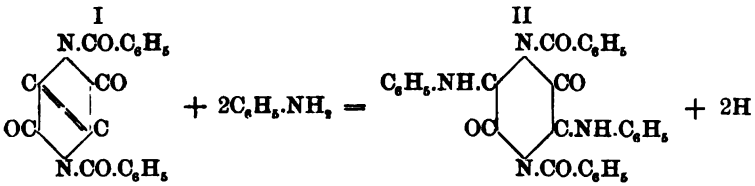
Die letztgenannten drei Körper sind identisch mit den von BLADIN erhaltenen. Die Entstehung derselben aus dem Dicyanphenylhydrazin erklärt sich, wenn man für dasselbe die Formel $(NC).C\lessdot^{N.N.C_6H_5}_{NH_2}$ statt der älteren wählt, ähnlich ist statt der älteren Formel des Cyanphenylhydrazins von SENF die neue $\begin{matrix}C_6H_5N_2H:C.C:HN_2.C_6H_5\\ H_2\dot{N}\,\dot{N}H_2\end{matrix}$ zu setzen. Vff. beweisen die neuen Formeln durch die Synthese dieser Körper aus Flaveanwasserstoff und Phenylhydrazin, bezw. Rubeanwasserstoff oder Cyanamidoxim und Phenylhydrazin und nennen dieselben, der Konstitution entsprechend, *Cyanamidrazon* (für Dicyanphenylhydrazin) und Diamidrazon (für Cyanphenylhydrazin). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2385—97. 23/10. [12/10.] München u. Zürich.) FROMM.

F. Kehrmann und **J. Messinger**, *Synthese von Oxazinderivaten durch Kondensation von o-Amidophenol mit Oxychinon.* (Vorl. Mitt.) In angesäuerter wss. Lsg. vereinigen sich Oxychinone wie mit o-Diaminen auch mit o-Amidophenol:



So liefert Chlordioxychinon die Verb. $C_{12}H_2ClNO_5$, gelbbraune Nädelchen aus A. oder Eg., F. 235° unter Zers.; das Acetat, braunrote Nädelchen aus A. oder Eg., F. 200° u. Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2375—76. 23/10. [7/10.] WAGNER.

L. Rügheimer und **A. Küsel**, *Über Hippuroflavin* (**89**. I. 46. und F. WEISS, S. 424). Das Hippuroflavin (I) geht beim Kochen mit Anilin in *Dianilidohippuroflavin* (II), hellgelbe Nadeln, F. 234,5—235,5°, wl. in Ä., Bzl., Eg. und A., über.



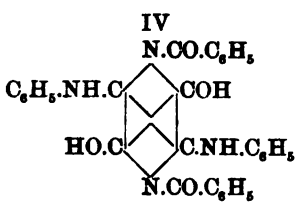
Bei der Behandlung mit Alkalien wird das Dianilidohippuroflavin gespalten und geht durch Aufnahme von H_2O in eine einbasische Säure, F. 226—227°, aus A. und durch Aufnahme von $2H_2O$ in eine zweibasische Säure, die *symmetrische Dibenzamidodianilidobernsteinsäure* (III), F. 221—222°, über:

III

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\!\!>\!C(CO_2H).(CO_2H).C\!<\!\begin{matrix} NH.CO.C_6H_5 \\ HN.C_6H_5 \end{matrix}.$$

Neben dem Dianilidoderivat entsteht beim Kochen von Hippuroflavin mit Anilin *Monoanilidohippuroflavin*, F. 189—192°, gelbe Nädelchen. Diese zwei gelben Anilidoderivate sind nicht die primären Einwirkungsprodd. Vff. isolierten ein farbloses Additionsprodukt von Anilin an Hippuroflavin, welches phenolartige Eigenschaften zeigt und durch Oxydation, resp. Anilinabspaltung in die obigen gelben Körper übergeht. Dieses Prod. *das Dihydrodianilidohippuroflavin* (IV) schmilzt bei 258—260°, ist unl. in Eg., l. in KOH. — Als primäres Prod. bei der Darstellung des Hippuroflavins aus Hippursäureester und Phosphorpentachlorid wurde *Oxyhippursäureester*, F. 114—115°, $C_6H_5.CO.NH.CH.(OH).COOC_2H_5$, isoliert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2319—27. 23/10. [14/8.] Kiel.) FROMM.

IV



P. Jacobson und **J. Klein**, *Über die Oxydationsprodukte einiger aromatischer Sulfurethane.* Wie bekannt, erhält man aus Phenylsulfurethan, $C_6H_5.N:C\!<\!\begin{matrix} SH \\ O.C_2H_5 \end{matrix}$, durch K_3FeCy_6 in der Kälte das betreffende Disulfid, das Phenylsulfurethansulfür, in der Wärme eine Thioanhydroverb. $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ S \end{matrix}\!>\!C.O.C_2H_5$. Bei anderen Sulfurethanen verläuft die Oxydation zuweilen anders, es tritt Entschwefelung ein; β-

Naphtylsulfurethan, liefert den Äthyläther eines *Carbamidothionaphtols*, $C_{10}H_6<\overset{N}{S}>C.O.C_2H_5$, F. 78—79°, das selbst daraus durch HCl entsteht, $C_{11}H_7NSO$, Nädelchen, F. 235—236°; *p-Nitrophenylsulfurethan* geht in *p-Nitrophenylurethan* über, und das *p-Bromphenylsulfurethan* schon in der Kälte in *p-Bromphenylsulfurethansulfür*. $C_{18}H_{18}N_2O_2S_2O_2Br_2$, Nädelchen aus A., F. 86—87°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2363 bis 2372. 23/10. [10/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. E. de Vry, *Untersuchung von gerbsaurem Chinin*. Zum Ausschütteln des Chinins ist neuerdings von GULDENSTEEDEN-EGELING Chloroform statt Äther empfohlen. Man bekommt dadurch allerdings scheinbar eine höhere Ausbeute, aber das gewonnene Chinin ist nicht rein und l. sich nicht klar in verd. Salzs. Es ist also zu empfehlen, bei der alten Methode der Ausschüttelung mit Äther zu bleiben. (GULDENSTEEDEN-EGELING hatte [**92**. II. 557] Chlf. statt Ä. empfohlen, da letzterer das Cinchonin nicht unter allen Umständen völlig extrahiert.) (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 289—92.) MUHLERT.

Gärungschemie und Bakteriologie.

George Tate, *Die Gärung von Dextrose, Rhamnose und Mannit durch ein Linksmilchsäureferment*. Das Ferment wurde auf reifen Birnen gefunden und wächst auf festen Unterlagen in zwei verschiedenen Vegetationsformen. Die eine ist weifs und feucht und besteht hauptsächlich aus Stäben und Kokken, die andere ist hart und besteht aus Askokokken. Letztere Form kann in die Stab- und Kokkenform umgewandelt werden, wenn man sie in Medien wachsen läfst, wo sie, wie in Glycerin, keine Säure entwickeln. Die Entwicklung der askoiden Form wird durch ungünstige Nahrungsbedingungen befördert. Der Organismus ist fakultativ anaerobisch. Bei Luftzutritt vergärt er Dextrose, Mannit und Rhamnose in einer für jeden Zucker konstanten Art. Aus 9 Mol. *Dextrose* entstehen 2 Mol. Ä., 1 Mol. Bernsteinsäure, 7—8 Mol. Linksmilchsäure und geringe Mengen Essig- und Ameisensäure. Ist die Kultur askoid, so nimmt die Menge der Linksmilchsäure etwas ab. Aus 9 Mol. *Mannit* werden gebildet 6 Mol. Alkohol, 1 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Ameisensäure, 12 Mol. Linksmilchsäure, nebst wenig Bernsteinsäure. Aus 9 Mol. *Rhamnose* entstehen 4 Mol. inaktive Milchsäure, 5 Mol. Essigsäure, kein A. Auch nachdem der Organismus längere Zeit in Rhamnosesalzlsg. inaktive Milchsäure hervorgebracht hat, verliert er doch nicht die Fähigkeit, aus Dextrose Linksmilchsäure zu bilden. (J. Amer. Chem. Soc. **63**. 1263—83. Liverpool. Oktober.) BODLÄNDER.

R. Warington, *Bemerkungen über die Chemie der Bakterien*. Die Umwandlung des im Boden enthaltenen an Wasserstoff gebundenen Stickstoffs in Sauerstoffverbb. desselben ist das Werk zweier Mikroorganismen, deren einer NH_3 oder ähnliche Körper nur in *Nitrit* zu verwandeln im stande ist, während der andere nur aus Nitrit, nicht aber aus NH_3, Aminen etc. *Nitrit* bilden kann. Als kohlenstoffhaltige Nahrung bedürfen die Organismen nur Carbonate oder Dicarbonate. Da sie kein Chlorophyll enthalten, erschien es rätselhaft, woher sie die Energie für die Reduktion der CO_2 entnehmen. Diese Energie entstammt der Verbrennungswärme des NH_3, da die Rk.:

$$(NH_4)_2CO_3 + O = NH_4NO_2 + CH_2O + H_2O$$

exothermisch ist. Da WYNOGRADSKY gefunden hat, dafs 35 Teile Stickstoff als NH_3 für jeden assimilierten Teil Kohlenstoff verbrannt werden, ergiebt sich ein grofser Überschufs des Verbrauches chemischer Energie über deren Produktion. Diese Verss. wurden mit dem Nitritorganismus angestellt; der Nitratorganismus vermehrt sich zu

langsam und ist deshalb weniger für die Unters. geeignet. WYNOGRADSKY hat ferner einen Mikroorganismus im Boden aufgefunden, der, in einer wss. Zuckerlsg wachsend, im stande ist, den atmosphärischen Stickstoff zu assimilieren. Die Zuckerlösung braucht keinen gebundenen Stickstoff zu enthalten; wenn freier Stickstoff zugegen ist, findet ein reichliches Wachstum statt, der Zucker unterliegt der Buttersäuregärung, und die Lsg. nimmt für 500 Teile vergorenen Zucker 1 Teil gebundenen Stickstoff auf. Die angewandte Luft war frei von NH_3 und Nitraten. Die Organismen der Leguminoseknöllchen sind im Boden lebend nicht im stande, Stickstoff zu assimilieren; wahrscheinlich erfolgt die Symbiose mit den Leguminosen auf der Grundlage, daſs diese ihnen den Bedarf an Zucker oder anderen Kohlehydraten liefern. (British Association. Section B und D, Nottingham Meeting 1893; Chem. News **68**. 175—76. 13/10.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroben.* (Ann. Chim. Phys. (6.] **30**. 411—19. — C. **92**. II. 1020.) ARENDT.

Berthelot, *Neue Untersuchungen über stickstoffixierende Mikroorganismen.* (Ann. Chim. Phys. [6.] **30**. 419—32. — C. **93**. II. 87.) ARENDT.

Charles E. Cassal, *Die bakteriologische Prüfung des Wassers.* Der Vf. mifst der bakteriologischen Prüfung keinen Wert bei; ein auf Grund des bakteriologischen Befundes verdächtiges W. würde immer auch nach den Resultaten der Analyse zu verwerfen sein, und ein nach der Analyse als schlecht zu bezeichnendes Wasser sei schlecht, auch wenn die bakteriologische Unters. Abwesenheit von unschuldigen oder von schädlichen Keimen ergebe. (Chem. News **68**. 207. 27/10. Vestry Offices. Battersea.) BODLÄNDER.

Toyosaku Nishimura, *Untersuchung über die chemische Zusammensetzung eines Wasserbacillus.* Vf. hatte das Ziel im Auge, zu ermitteln, ob die wesentlichen Bestandteile der Zellen, welche KOSSEL als „primäre Stoffe" zusammenfaſst, d. h. Eiweifskörper und Nucleïne, Lecithine, Cholesterine, anorganische Stoffe, sich auch in den Bakterien nachweisen lassen. Die Unters. wurde an einem von RUBNER aus Marburger W. isolierten Bacillus, der sehr üppig wächst, angestellt. Die Bakterien wurden auf Kartoffeln gezüchtet; die Kultur lieſs sich von der Kartoffeloberfläche rein abheben u. verarbeiten. Daneben wurden noch andere Bakterien untersucht (PFEIFFER's Kapselbacillus, Pneumonie-, Rhinosklerombacillen). Die Züchtung geschah auch auf 1 und 5% Pepton oder 5% Dextrose enthaltendem Agar. Die elementare Zus. der getrockneten Bakterien auf aschefreie Substanz bezogen, betrug:

	PFEIFFER's Bacillus Nähragar 1% u. 5% Pepton, 5% Dextrose			Pneumonie-Bacillus Nähragar 1% u. 5% Pepton, 5% Dextrose		
C	51,42	50,63	49,44	50,95	51,37	50,55
H	7,31	6,59	6,52	7,18	6,71	6,92
N	12,18	12,32	9,44	9,44	14,25	11,05

	Rhinosklerom Nähragar 1% u. 5% Pepton, 5% Dextrose			Marburger Wasserbacillus Nähragar 1% u. 5% Pepton, 5% Dextrose			Auf Kartoffeln
C	51,19	51,81	50,33	51,72	50,47	50,33	51,83
H	7,40	7,49	6,76	7,32	6,77	6,79	6,86
N	12,63	13,46	10,76	13,20	13,82	10,44	11,43

Die Bemühungen, aus dem Wasserbacillus die Eiweifsstoffe zu isolieren, scheiterten an der eigentümlichen schleimigen Beschaffenheit der Kulturen; aus dem gleichen

Grunde wurde auch von der Darst. der Nucleïne Abstand genommen, und so wurden nur daraus die Nucleïnbasen dargestellt. Der Lecithingehalt wurde nach dem SCHULZE'schen Verf. ermittelt. Cholesterin enthalten die äth. Auszüge der Bakterien nicht. Das extrahierte Fett bestand aus Ölsäure-, Palmitin- und Stearinsäureverbb. Cellulose war in der Körpersubstanz des Wasserbacillus nicht aufzufinden, dagegen konnte durch Auskochen der Bakterienleiber mit 0,5%iger Kalilauge die Ggw. eines Kohlehydrates konstatiert werden, dessen Darst. in reinem Zustande noch nicht gelang; wahrscheinlich gehört dasselbe in die Gruppe derjenigen Körper, welche SCHULZE als Hemicellulosen bezeichnet.

Folgende Tabelle giebt eine Übersicht über die prozentige Zus. der Bakterientrockensubstanz:

Eiweifs (N × 6,25)	63,5	Lecithin	0,68
Kohlehydrat	12,2	Xanthin	0,17
Ätherextrakt	5,08	Guanin	0,14
Alkoholextrakt	3,19	Adenin	0,08.
Asche	11,15		

(Arch. Hyg. **18**. 318—33. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Hugo Rehsteiner, *Über den Einfluſs der Wasserbakterien auf den Cholerabacillus bei der Gelatineplattenkultur.* Bei den verschiedenartigsten Mischungsverhältnissen zwischen keimreichem Flufswasser und einer Choleraaufschwemmung ist es innerhalb weiter Zahlengrenzen möglich, durch die Plattenkultur quantitative Werte zu erhalten. Dadurch ist auch die Annahme einer Wachstumsbehinderung der Kommabacillen durch Wasserbakterien auf Gelatineplatten widerlegt. Das einigermafsen geschulte Auge vermag die Kolonien der Kommabacillen in den meisten Fällen gut von den übrigen vorkommenden Wasserkeimen zu unterscheiden. Wenn die Kommabacillen auch nur ca. 3% aller zur Entwicklung kommenden Keime ausmachten, war es dem Vf. möglich, sie quantitativ genau wieder aufzufinden; sinkt ihre relative Menge unter diese Grenze, dann scheint die Erkennung schwieriger sich zu gestalten. (Augenblicklich wird man für die Feststellung von Cholerabacillen in W. das Peptonverfahren [S. 88] anwenden und die Plattenkulturen nur, um die aus den Peptonlsgg. zur Entwicklung gebrachten Kommaformen als echte Choleravibrionen zu diagnostizieren.) (Arch. Hyg. **18**. 395—401. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

August Schwalm, *Beitrag zur Kenntnis der Entwicklung von Bakterien in verschiedenen Wässern.* Vf. hat das Wachstum von einigen gewöhnlichen in natürlichen Wässern vorkommenden Bakterien im destillierten W., in mit Nährbouillon versetztem dest. W., in dem W. der Karlsruher Leitung und dem Höhenschwander Dorfbrunnen untersucht u. bezieht die hierbei gewonnenen Resultate auf die Trinkwasserfrage.

Das W. eines Brunnens wird bei geringer Benutzung eine enorme Menge von Bakterien produzieren. Wollte man ein solches Wasser nur vom Standpunkte der Kolonienzählung aus beurteilen, so müfste es als ein schlechtes gelten, während es in Wirklichkeit unbedenklich ist. Selbst ein möglichst reines W. läfst eine Entw. von Bakterien zu. Man kann aus dem Vorhandensein gewisser Bakterien, besonders Fäulnisorganismen auf die Ggw. organischer Substanzen bedenklicher Art stets schliefsen und somit ein Trinkwasser, das sich nach der chemischen Unters. als brauchbar erwiesen hat, nach dem bakteriologischen Befunde als fragwürdig hinstellen. Je mehr organische Substanz ein W. enthält, desto besser wird es sich für das Gedeihen der Bakterien eignen, desto ungünstiger wird seine hygien. Beurteilung ausfallen. Diese für die Bakterien günstigen Verhältnisse können jedoch durch die Ggw. anderer Stoffe eine Einschränkung erfahren, so dafs sich der Wert eines Wassers als

Trinkwasser dadurch unter Umständen erhöhen kann. Welche Stoffe, hierbei jedoch in Frage kommen, wird der Vf. noch feststellen; er vermutet, dafs es der Gehalt des W. an Kalksalzen ist, welcher die Lebensfähigkeit der Bakterien beeinträchtigt. (Wie man sieht, fafst Vf. die Bedeutung der Bakteriologie für die Trinkwasserfrage noch immer von einem falschen, d. h. einseitigem Standpunkte auf; die vielen Arbeiten, welche darüber in neuerer Zeit veröffentlicht sind, sind also an ihm spurlos vorübergegangen. D. Ref.) (J. f. Gasbel. **36**. 570. 5/4. Remscheid.) PROSKAUER.

F. Forné, *Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle bezüglich ihrer antiseptischen Eigenschaften, Niavuli und Cajeputöl.* Die Dämpfe vom Niavuli und Cajeputöl wirken in geschlossenen und engen Räumen wachstumshemmend auf Milzbrandbacillen und den Aspergillus niger ein. Beide Dämpfe haben denselben Effekt auf die Fruktifikation der Mucidineen, wenn sie längere Zeit einwirken. Die desinfizierende Wirkung hängt ab von der Einwirkungsdauer auf den Nährboden der Mikroorganismen. Die Dämpfe von Niavuliöl haben eine stärkere Wirkung, als diejenigen von Cajeputöl. Das Niavuliöl selbst in direkte Berührung mit den Sporen von Penicillium glaucum gebracht, vermehrte ihre vegetative Energie. (Das Niavuliöl stammt von Melaleuca viridiflora, einer in Neucaledonien vorkommenden Varietät von Melaleuca Leucadendron und ist dem Cajeputöl sehr ähnlich. D. Ref.) (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 318.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Clemens Winkler, *Über künstliche Trona.* Die früher von REINITZER ausgeführte Analyse (vgl. S. 953) war dem Vf. bei Abfassung seiner ersten Mitteilung (S. 620) nicht bekannt. (Z. angew. Ch. 1893. 599. 15/10. Freiberg i. S.) BODL.

Adolf Cluss, *Die Reinzuchthefe und die Anwendung der Antiseptica, speziell der Fluorverbindungen, in der Brennerei.* Eine kritische Studie im Anschlufs an des Vfs. frühere Arbeit über den Wert und die Wirkung von Antisepticis zur Förderung und Sicherung der Gärung. Die Resultate der Betrachtungen sind in 17 Sätzen zusammengestellt, von denen folgende hervorgehoben werden mögen. Die Einführung der Reinzuchthefe in den Brennereibetrieb bedeutet einen Fortschritt, welcher durch Antiseptica, speziell durch die Fluorverbb. nicht erreicht werden kann, denn durch die Verwendung derselben ist weder die Herstellung einer Reinkultur überhaupt, noch auch eine so weitgehende Reinigung unreiner Brennereihefe möglich, dafs aufser den Bakterien auch die Krankheitshefen unterdrückt werden. Die Einführung der Reinzuchthefe in den Betrieb schliefst hinwiederum die Verwendung von Desinfektionsmitteln durchaus nicht aus, da die reine Hefe nicht die Funktionen eines Antisepticums erfüllt, u. man in verschiedener Richtung in der Brennerei eines solchen nicht entbehren könne. Von allen antiseptischen Mitteln zum Zweck äufserlicher Reinigung mufs man entschieden den Fluorverbb. den Vorzug geben.

Die Flufssäure eignet sich ferner als Mittel zur Konservierung reingezüchteter Hefe, soweit man darunter eine Reinerhaltung derselben von Bakterien versteht, sowie zur Reinigung einer durch Spaltpilze verunreinigten, ursprünglich reinen Hefe. An eine Konservierung und Reinigung der Hefe im weitgehenden Sinne EFFRONT's (**93**. I. 678) glaubt Vf. nicht. Vermöge ihrer spezifisch physiologischen Einw. auf die Hefezelle können die Flufssäure u. ihre Salze auch als Stimulans einen die Gärintensität der Reinhefe erhöhenden Einfluls äufsern, doch ist wohl dabei zu bedenken, dafs dieser Einfluls unter allen Umständen auch einmal einer Krankheitshefe zur Entwicklung verhelfen kann. Eine vollkommene rationelle, planmäfsige Anwendung des Flufssäureverfahrens ist erst dann möglich, wenn man eine genauere Kenntnis

der Kultur- und Krankheitshefearten in der Brennerei, sowie der übrigen für dieselbe in Frage kommenden Organismen erlangt und ihr Verhalten gegenüber den Fluorverbb., überhaupt den Antisepticis, in Reinkultur studiert haben wird. (Habilitat. Schr. Halle a. S.; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 129.) PROSKAUER.

Karl Krischker und **Franz Czerny**, *Normal gewachsenes und ausgeschossenes Malz.* Durch den Auswuchs entsteht ein Verlust an Extrakt, wogegen der Zuckergehalt eine Vermehrung erfährt. In der Praxis ist also der Blattkeim ein wesentlicher Faktor bei der Erzeugung des sog. „Süfsmalzes", denn selbst beim „Schiefsen" wird der Zuckergehalt noch erhöht. Je länger der Blattkeim, desto dunkler und aromatischer sind die Würzen. Der Unterschied in der Farbe und dem Aroma ist in den ausgeführten Analysen sehr deutlich gekennzeichnet. (Allg. Brauer- und H.-Ztg. **33**. 1059.) PROSKAUER.

A. H. Allen und **C. G. Moor**, *Essig.* Die Vff. diskutieren die Frage, welche Darstellungsart einer Essigsäure enthaltenden Fl. berechtigen soll, derselben den Namen Essig (vinegar) zu geben, im Gegensatz zu den nicht aus Malz oder Getreide bereiteten Handelssorten von verd. Essigsäure (vgl. S. 599). Eine grofse Anzahl von Essigsorten, die aus verschiedenen Materialien dargestellt wurden, wurde untersucht, um Normen zu ermitteln, nach denen man die Herstellungsart beurteilen kann. Die Bestimmungen bezogen sich auf D., Gesamtsäure, Rückstand, Asche, Alkalität derselben, Phosphorsäure, Stickstoff, H_2SO_4, fremde Metalle und qualitative Proben auf A., Furfurol, Aldehyd, Essigäther etc. Die Resultate dieser Unterss. werden noch nicht mitgeteilt. Die Alkalität der Asche läfst sich direkt schlecht ermitteln, weil die Asche nur bei den höchsten Temperaturen weifs wird und dabei manche Salze entweichen. Besser ist es, mit H_2SO_4 zu veraschen und den Gehalt der Asche an K_2O mit Platinchlorid festzustellen. Die freie Essigsäure wird durch Titrierung mit Natronlauge und Phenolphtaleïn bestimmt, und die neutralisierte Fl. wird destilliert. Im Destillat wird A. durch die Jodoformprobe, Aldehyd durch fuchsinschweflige Säure, Essigäther durch BERTHELOT's Methode oder nach KÖTTSTORFER bestimmt. Ggw. von Furfurol ist kein sicherer Nachweis für Holzessig, weil aus Karamel bei der Destillation mit W. ein Prod. übergeht, das mit Anilinacetat eine starke Furfurolreaktion giebt. Glycerin, das zum Nachweis einer vor der Essigsäuregärung stattgehabten alkoh. Gärung dienen könnte, läfst sich in Ggw. von Essigsäure schwer bestimmen. Die Verss., denselben Zweck durch den Nachweis der Bernsteinsäure zu erreichen, sind noch nicht abgeschlossen. Um den Einfluſs der Verdünnung auf die Angabe der Resultate zu eliminieren, folgen die Vff. dem Vorschlage von HEHNER (**91**. I. 1020), die Resultate auf die ursprüngliche feste Substanz zu berechnen, die zur Darstellung der Essigsäure hätte verwandt werden müssen, wenn dieselbe ausschliefslich durch Gärungsprozesse entstanden wäre. (Analyst. **18**. 240—46. Dublin Meeting. [18/7.*].) BODLÄNDER.

P. Phillips Bedson, *Die in Kohlenstaub „eingeschlossenen" Gase.* Beim Sieben der Kohle von der Ryhopegrube in Durham entzündete sich die entstehende Staubwolke häufig explosionsartig an freien Flammen. Der Vf. hat schon vor einigen Jahren nachgewiesen, daſs KW-stoffe aus dem Kohlenstaub im Vakuum bei höheren Temperaturen entweichen, und diese Unters. wurde mit verbesserten Hilfsmitteln wieder aufgenommen. Es wurden 670 g Kohlenstaub bei gewöhnlicher Temperatur evakuiert, dann wurde im Vakuum successive auf 30, 50, 60, 80, 100° C. erwärmt, und die dabei entweichenden Gase wurden getrennt untersucht. 100 g Staub geben im ganzen 112,4 ccm Gase von 0° C. und 760 mm Druck ab.

Probe	I	II	III	IV	V
Temperatur	30	50	60	60—80	100
Menge des Gases aus 670 g Staub	100,9	160,6	116,3	2,86	89,5 ccm von 0° C. und 760 mm
CO_2	5,77	8,34	12,12	27,35	20,8
O_2	9,33	7,31	5,35	0,56	4,16
CO	—	—	—	1,68	2,34
C_nH_{2n}	—	0,39	0,77	2,14	4,74
C_nH_{2n+2}	3,16	4,95	9,39	31,86	29,8
N_2	81,6	79,01	72,37	35,70	38,16
Werte für n in der Formel C_nH_{2n+2}	2,1	2,2	2,1	2,3	2,8

Die Menge der CO_2 nimmt mit steigender Temperatur ab, die des Sauerstoffes zu; die Ausnahme in Versuch 5 ist auf einen Versuchsfehler zurückzuführen. Die Menge der brennbaren Gase steigt mit der Temperatur. Die Natur der Paraffine wurde aus der bei der Explosion gebildeten CO_2, der Kontraktion und dem Sauerstoffverbrauch berechnet; es ergiebt sich, dafs bei 100° Paraffine von der durchschnittlichen Zus. des Propans entweichen. Die frische Kohle derselben Grube wurde von W. Mac Connel jun. untersucht. 100 ccm derselben geben bei Erhitzung auf 100° im Vakuum 818 Normalkubikzentimeter Gas der Zus. I, und als die Kohle nach der Extraktion im Vakuum bei 100° gepulvert und das Pulver aufs neue bei 100° evakuiert wurde, gaben 208 g desselben 109 Normalkubikzentimeter Gas der Zus. II ab.

	CO_2	O_2	CO	C_nH_{2n}	CH_4	N_2	C_nH_{2n+2}
I.	0,7	9,4	0,1	0,0	16,6	73,0	0,0
II.	0,85	6,95	Spur	1,10	—	73,20	17,90.

Die höheren Grenzkohlenwasserstoffe werden nur von der fein gepulverten Kohle abgegeben, und n hat bei denselben den Wert 2,06. Erhitzt man dieselbe Kohle im Vakuum auf 180°, pulvert sie dann und evakuiert das Pulver bei 100°, so wird ein Gas mit 39,7% höheren KW-stoffen erhalten. — Es wurden mehrere andere Kohlen der Kohlenfelder von Durham und Northumberland untersucht. Einige Kohlen enthielten nur CO_2, O_2 und N_2, andere aufserdem kleine Mengen brennbarer Gase, eine dritte Klasse enthielt wie die von der Ryhopegrube höhere Paraffine.

Die Ggw. von Äthan und Propan in den Kohlen und der Umstand, dafs diese Gase erst aus dem fein gepulverten Material entweichen, trägt viel zu der Explosionsgefahr durch Kohlenstaub bei. Während ein Gehalt von 9,3% Grubengas in der Luft das stärkst explodierende Gemenge giebt, genügen schon 4% des Gases aus der Ryhopekohle, damit das Gas das Maximum der Explosion giebt. Auch ist nach Victor Meyer der Entflammungspunkt explosiver Mischungen aus Äthan und Sauerstoff niedriger, als solcher aus Methan und Sauerstoff. (British Association. Section B. Nottingham Meeting 1893; Chem. News **68**. 187—88. 20/10.) Bodl.

Edgar von Boyen, *Beiträge zur Ceresinfabrikation.* (Forts. von S. 636.) Zur Unters. des Ceresins stellt man sich Normalproben her, die von weifs bis zu den dunkelsten Farben vier *Farbennuancen* aufweisen, und prüft, ob eine dunklere Sorte durch einen gewissen Mehrverbrauch von Säure sich auf normale oder gute Beschaffenheit bringen läfst. Ein Stoff, welcher trotz eines Mehrverbrauchs von 6% S. sich nicht pressen läfst; ist für die Ceresinfabrikation nach dem Schwefelsäureverfahren nicht zu verwenden. Der Schmelzpunkt ist für die Beurteilung des Ceresins sehr wichtig; man bezeichnet als F. die Temperatur, bei der ein Tropfen des geschmolzenen Ceresins abfällt. Von *Ceresinkompositionen* sind diejenigen mit Paraffin am besten;

Vermischung mit Paraffin läfst sich schwer erkennen, am besten noch durch Reiben zwischen den Fingern, wobei Sorten mit mehr als 40% Paraffin schuppig werden. Vom Harz lassen sich schon 10% Beimengung durch den Geruch und die Klebrigkeit der Mischung erkennen. Der Vf. beschreibt die Bereitung der Mischungen mit Harz und Paraffin und macht bezüglich der Feststellung bestimmter Ceresinmarken Vorschläge.

Aus den beim Pressen verbleibenden *Pulverrückständen* wird das Ceresin, von dem die Rückstände bis zu 50% enthalten, durch Bzn. bei dessen K. extrahiert; die Anordnung und Handhabung der Extraktionsapparate wird beschrieben. Die Rückstände der Extraktion haben bisher keine rentable Verwendung gefunden und häufen sich in grofsen Mengen an; der Vf. schlägt vor, sie, wo dies ohne Frachtkosten möglich ist, zur Auflockerung schweren Bodens zu benutzen. Die Extraktionsrückstände des weifsen Ceresins geben durch den Schweelprozefs nur 1—2% eines öligen Destillates; dagegen lassen sich aus den Extraktionsrückständen des gelben Ceresins 10—12% eines gelbbraunen paraffinreichen Teers gewinnen. Das Extraktionsceresin wird am besten durch Säure raffiniert, und es können hierdurch gute und beste Sorten Ceresin gewonnen werden. — Die Reinigung des Erdwachses ohne H_2SO_4 durch blofse Behandlung mit Entfärbungsmitteln wäre rationell, weil dabei die Zerstörung von Ceresin durch die Säure wegfiele; es giebt aber zur Zeit noch kein genügend wirksames und zu einem rentierenden Preise erhältliches Entfärbungsmittel. Der dem Erdwachs eigene brenzliche Geruch mufs für die Kerzenfabrikation beseitigt werden, und dies ist bisher nur durch die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure ermöglicht worden. Denkbar wäre es, dafs bessere Entfärber zusammen mit Schwefelsäure günstig wirken würden. Die Plastizität des Erdwachses wird bei einmaliger Raffinierung durch Schwefelsäure noch nicht geschwächt, wohl aber durch die zweite Behandlung damit. (Z. angew. Ch. 1893. 601—7. 15/10.) BODLÄNDER.

Ferd. Fischer, *Brennwertbestimmungen.* Im Anschlufs an die früheren Mitteilungen (**92.** II. 682. 816) giebt der Vf. an Beispielen eine Beschreibung der Brennwertbestimmung von Holz, Torf, Braunkohle und Steinkohle. Die Elementaranalyse der zu untersuchenden Stoffe wird wie gewöhnlich ausgeführt. Zur Bestimmung des flüchtigen Schwefels verbrennt man etwa 1 g der Probe in einem Verbrennungsrohr, das nur noch Asbest enthält, im Sauerstoffstrom, leitet die Gase in Wasserstoffsuperoxyd und titriert die Schwefelsäure mit Kalilauge; der nicht flüchtige Schwefel wird in der Asche bestimmt. Die Operationen bei der Ausführung der einzelnen Brennwertbestimmungen werden genau beschrieben. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrome, und die Verbrennungsgase werden durch Natronkalk und Chlorcalcium u. darauf durch ein Kupferoxydrohr geleitet. In letzterem werden die Produkte der unvollkommenen Verbrennung oxydiert, und der in ihnen enthaltene Kohlenstoff und Wasserstoff wird wie gewöhnlich bestimmt. Um die Korrektur für die Wärmeübertragung des Kalorimeters zu berechnen, kann man für praktische Zwecke genügend genau annehmen, dafs zwei Drittel der Temperatursteigerung des Kalorimeters, multipliziert mit der Versuchsdauer in Minuten und mit vier Wärmeeinheiten den Wärmeverlust angiebt. Für 1 mg W., welches aus den Produkten der unvollkommenen Verbrennung stammt, kann man 3,2 Wärmeeinheiten, für 1 mg CO, 1,55 Wärmeeinheiten in Anrechnung bringen. Die Gase entweichen etwa 1—3° wärmer, als das Kühlwasser ist, und da dieses wärmer ist, als der eintretende Sauerstoff, 5° wärmer als letzterer. Bei 7—8 l Sauerstoff gleicht sich dieser Wärmeverlust mit der Verbrennungswärme der Zünderkohle aus. Die Menge des verflüssigten und des dampfförmig entweichenden Verbrennungswassers mufs bestimmt werden. Dies geschieht durch Wägung des äufserlich getrockneten Kalorimeters, Verjagung des im Inneren befindlichen Verbrennungswassers und erneute Wägung;

die Differenz des so erhaltenen fl. W. gegen das aus der Elementaranalyse berechnete Gesamtverbrennungswasser ergiebt die Menge des dampfförmig entwichenen. Letzteres kann auch direkt aus der Temperatur und Menge der entweichenden Gase unter der Annahme berechnet werden, dafs dieselben mit Wasserdampf gesättigt sind. Wird der Brennwert auf fl. W. als Verbrennungsprodukt bezogen, so sind für je 10 mg dampfförmig entweichendes W. 6,1 Wassereinheiten zuzuzählen, umgekehrt sind 6,1 Wärmeeinheiten für je 10 mg verflüssigtes W. abzuziehen, wenn sich der Brennwert auf Wasserdampf von 20 g bezieht. Einige Brennwertbestimmungen an Filtrierpapier, Prefstorf, Eichenholz, Brennholz und Steinkohle werden mitgeteilt; die gefundenen Werte sind immer höher als die nach der DULONG'schen Formel berechneten. (Z. angew. Ch. 1893. 397. 575—79. 1/10.) BODLÄNDER.

Bruno Terne, *Die Ausnutzung des Küchenabfalls.* Um den Küchenabfall unschädlich zu machen, wird derselbe jetzt vielfach verbrannt; dabei werden nicht nur unnütze Kosten verursacht, sondern es werden wertvolle Produkte zerstört. Die Asche der Müllverbrennung enthält 15,32% Phosphorsäure u. ist nur wenig wertvoll. Der Vf. hat Verss. im gröfseren Mafsstabe gemacht, in denen es gelungen ist, aus den Abfällen durch Extraktion ein Fett zu gewinnen, das als Schmiermittel, zur Seifenproduktion etc. gut verwendet werden kann. Aus dem Rückstande der Fettextraktion wird das W. entfernt, und es bleibt ein Rückstand mit 3,5—4,5% NH_3, 3,0—6,0% P_2O_5 u. 0,25—0,50% in W. l. Kali, welcher ein auch seiner physikalischen Beschaffenheit nach gut verwendbares Düngemittel sein soll. Die nähere Beschreibung der nötigen Anlagen giebt der Vf. nicht, wohl aber eine Berechnung des Nutzens einer derartigen Verwendung der Küchenabfälle, welche auf diesem Wege innerhalb 48 Stunden nicht nur unschädlich, sondern auch nutzbar gemacht werden sollen. (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. 1893. [20/6.*] Sep. v. Vf.) BODL.

Joseph T. Wood, *Gärung in der Lederindustrie.* Bei dem dem Gerben vorangehenden *Schwellen der Häute* werden dieselben mit Weizenkleie und W. bei 30 bis 35° einer Gärung unterworfen. Es findet hierbei eine Entwicklung von Bakterien statt, für deren Isolierung der Vf. früher eine Methode angegeben hat; bei der Gärung entwickeln sich folgende Gase:

	$CO_2 + H_2S$	O_2	H_2	N_2
A.	21,9	1,0	53,1	24,0
B.	25,2	2,1	46,7	26,0
C.	42,4	3,6	28,2	25,8.

A. stammt aus einem Bade ohne Häute, in B. und C. enthielt das Bad Häute, und die Gärung erfolgte seit 2—3, resp. 3—4 Tagen. Die Menge des H_2S betrug 1—2%. In 1000 ccm einer im Laboratorium hergestellten Schwellbeize fanden sich 0,0306 g Ameisensäure, 0,2402 g Essigsäure, 0,0134 g Buttersäure und 0,7907 g Milchsäure. Die Menge der Säuren in den Schwellbeizen schwankt von 1—3 g im Liter. Ein unorganisiertes Ferment Cerealin invertiert die Stärke der Kleie in Glykosen u. Dextrin, und aus den Glykosen entwickeln die Bakterien Gase und Säuren. Die Cellulose der Kleie und die Häute werden durch die Gärungsorganismen nicht angegriffen, sondern nur unter ungünstigen Umständen durch fremde Fäulniserreger. Die entwickelten Gase haben nur eine mechanische Wirkung auf die Häute, indem sie dieselben auflockern, so dafs die Säuren einwirken können. — Die Unters. führte zur Auffindung eines Nachweises von *Milchsäure.* Man destilliert 10 ccm der zu untersuchenden Fl. mit 2 ccm konz. H_2SO_4 und 1 g Kaliumchromat und etwas W. Es bildet sich aus der Milchsäure ein Aldehyd, das durch die Rotfärbung einer mit SO_2 entfärbten Magentalsg. nachgewiesen wird. Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Bernstein-, Äpfel-, Wein- und Citronensäure geben die Rk. nicht. (British. Association Section B. Nottingham Meeting 1893; Chem. News **68**. 199. 27/10.) BODL.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von hydroxylreichen Farbstoffen der Alizarinreihe.* In derselben Weise, wie Dichlor- u. Dibromanthracen liefern auch Tribromanthracen, Tetrabromanthracen, Dibromanthracentetrabromid, β-Dibromanthrachinon u. Anthranol nach dem Verf. des Patentes Nr. 64 418 beim Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid beizenfärbende Oxyanthrachinone, welche mit Thonerde gebeizte Wolle violett, mit Chrom gebeizte blau färben. (Patentbl. **14**. 831. DRP. 69 835. 26/2. 91. — VI. Zus.-Pat. zu 64 418. 5/10. 90; C. **92**. II. 1087. u. V. Zus.-Pat. zu 69 388.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Anthradichinonen und Phenolen.* Durch Einwirkung von 1 Molekül Phenol oder dessen Substitutionsprodukten auf 1 Molecül der in der Patentschrift Nr. 66 153 charakterisierten Anthradichinone entstehen neue beizenfärbende Farbstoffe. Die Vereinigung erfolgt in schwefelsaurer Lsg. u. wird am besten mit der Darst. des Anthradichinons zu einer Operation vereinigt. Man trägt z. B. in die nach den Angaben des oben genanten Patents aus Alzarinbordeaux hergestellte Lsg. des Chinons Salicylsäure ein und läfst etwa 18 Stunden bei 25° stehen. Nach dem Eingiefsen der Reaktionsmasse in W. wird aufgekocht und das Produkt abfiltriert. Dasselbe ist durch seine blaugrüne Farbe ausgezeichnet. Bei dieser Rk. können auch Phenole, Dioxybenzole, Naphtole, sowie deren Carbonsauren, sowie die anderen in der Patentschrift Nr. 66 153 beschriebenen Anthradichinone zur Verwendung kommen. (Patentbl. **14**. 913. DRP. 70 234. 16/4. 91.)

Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Naphtalinpolysulfosäuren.* Die zum gröfsten Teil noch unbekannten Polysulfosäuren des Naphtalins können nach folgendem allgemeinen Verf. dargestellt werden. Man geht dabei von den Schwefelverbb. der Naphtalinsulfosäuren aus und behandelt dieselben mit Oxydationsmitteln. Die Schwefelverbb. erhält man aus den entsprechenden Amidokörpern nach der LEUKART'schen Methode, in dem man auf die Diazoverbb. derselben xanthogensaure Salze einwirken läfst und die Produkte mit Alkalien zersetzt. Als Oxydationsmittel wird am besten Kaliumpermanganat angewandt. Es sind auf diese Weise eine grofse Anzahl von Naphtalindi-, tri- und tetrasulfosäuren dargestellt worden. (Patentbl. **14**. 914. DRP. 70 296. 14/6. 92.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von Phenylnaphtylaminsulfosäuren.* Beim Erhitzen von α- oder β-Naphtylaminsulfosäuren mit primären aromatischen Aminen bei Ggw. von Säure entstehen substituierte Naphtylaminsulfosäuren, ohne dafs, wie beim Verf. des Patentes Nr. 38 424, eine Abspaltung von Sulfogruppen stattfindet. Als besonders wertvoll hat sich bis jetzt die α_1-Phenylnaphtylamin-α_4-sulfosäure erwiesen. Man erhält sie durch Erhitzen von 1 Tl. α_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure (S) mit 3,5 Teilen Anilin und 1 Teil salzsaurem Anilin etwa 10 Stunden lang auf 160—170°. Auch andere substituierte Naphtylaminsulfosäuren sind auf diese Weise erhalten worden, u. es hat sich dabei die Identität der β_1-Phenylnaphtylamin-α_3-sulfosäure mit der Säure A, und der β_1-α_4-Säure mit der Säure B des Patentes 53 649 ergeben. (Patentbl. **14**. 914. DRP. 70 349. 2/4. 92.)

C. W. Schuster, Forst i. L., *Gewinnung des braunen Farbstoffes des Quebrachoholzes.* Durch Behandlung des Quebrachoholzes mit einer Lauge von Soda und Seifenwasser und darauf folgendes Auskochen mit W. läfst sich eine braune Farbstofflsg. gewinnen, die zum Färben von Wolle, Baumwolle, Seide, Jute und Leinen dienen kann. Durch Verdampfen der Lsg. wird der Farbstoff als fester Rückstand erhalten. Der Farbstoff erzeugt für sich ein Dunkelbraun und ist wesentlich billiger, als die Extrakte aus dem Holz der Areca und Acacia catechu. (Patentbl. **14**. 914. DRP. 70 377. 26/7. 92.)

C. Cosineru, Berlin, *Darstellung einer in Wasser nicht löslichen Masse zu Anstrichen und plastischen Zwecken.* Defibriniertes Blut oder eine andere hämoglobinhaltige Fl. wird mit 3—6% Chromsulfat oder 5—10% Chromalaun versetzt. Man

erhält hierdurch eine beim Trocknen unl. werdende M., der man vorher, je nach dem beabsichtigten Zweck, Farbstoffe, Leim, Kleister etc. zusetzen kann. Das Verf. läfst sich verwerten zur Herstellung von Anstrichen, bezw. Imprägnierungen von Papier, Pappe, Geweben, Holz, Mauerwerk etc., sowie zur Herstellung eines wasserfesten Bindemittels für Haare, Sägespäne u. dgl. (Patentbl. **14**. 914. DRP. 70 422. 6/9. 91.)

I. Lifschütz u. die **Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer**, Grünau bei Berlin, *Darstellung einer für die Bereitung von Nitrocellulose geeigneten Cellulose.* Da die nach dem Hauptpatent hergestellte Cellulose der Baumwollfaser sehr ähnlich ist, so läfst sich das Verf. in der Richtung hin vorteilhaft abändern, dafs man ein für die Bereitung von Nitrocellulose geeignetes Material erhält. Das nach dem Hauptpatent dargestellte Zwischenerzeugnis wird mit kaltem Wasser nur so lange ausgelaugt, bis die Mineralsäuren entfernt sind. Man trocknet dann die Masse, pulverisiert sie, kocht mit Natronlauge, event. unter Druck, und wäscht gut aus. (Patentbl. **14**. 847. DRP. 69 807. 23/11. 92. — Zus.-Pat. zu 60 233. 14/12. 90.)

J. K. v. Falkenstein, Vinkovce, Kroatien, u. **A. M. Böhm**, Wien, *Darstellung von amorpher Cellulose.* Baumwolle, Sulfitcellulose, Natroncellulose, Hanf- oder Flachsfaser wird zerkleinert u. in eine ca. 10%ig. wss. Lsg. von Kaliumpermanganat eingetragen und gut umgerührt. Nach genügender Einw. wird die alkal. reagierende Fl. abgezogen und der Rest durch W. ausgewaschen. Der Rückstand ist amorphe Cellulose, gemischt mit Manganoxydhydrat. Letzteres wird durch verd. Salpetersäure ausgelaugt. Das erhaltene Prod. wird ausgewaschen, ausgepreſst, getrocknet und gemahlen. Die nach diesem Verf. bereitete Cellulose eignet sich nach vorgenommener Nitrierung zur Herstellung rauchfreien Schiefspulvers. (Patentbl. **14**. 907. DRP. 70 067. 13/4. 92.)

K. F. Töllner, Bremen, *Reinigung von Fetten und Ölen zum medizinischen und technischen Gebrauch.* Das Öl wird mit $^1/_8$ oder $^1/_4$ seines Gewichtes einer Abkochung von Seifenrinde in 10 Teilen W. so lange geschüttelt, bis eine Emulsion erzielt ist. In dieser Form wird das Öl einmal oder mehrmals durch gekörnte Kohle filtriert, wobei das Saponin der Seifenrinde nebst den Verunreinigungen des Öles bei der Kohle verbleibt, während das Öl völlig rein mit dem W. abfliefst u. sich in der Ruhe in kurzer Zeit von demselben trennt. Es soll eine geringere Menge Filtrierkohle als bei bekannten ähnlichen Verfahren erforderlich sein. (Patentbl. **14**. 915. DRP. 70 314. 5/10. 92.)

P. F. Reinsch, Erlangen, *Gerben mit Eisenoxychlorid-Chlornatrium.* Das Eisenoxychlorid-Chlornatrium wird durch nicht vollständige Umsetzung von Eisenchlorid mit kohlensaurem Natron gewonnen, indem man 10 kg festes Eisenchlorid in 40 l W. löst und mit einer Lsg. von 4,5 kg krystallisiertem, kohlensaurem Natron in 20 l W. vermischt, wobei eine dunkelbraunrote Lsg. entsteht. Man benutzt das Eisenoxychlorid-Chlornatrium zur Gerbung von Oberleder, Schafleder, Riemen- und Sohlleder u. besonders zur Gerbung von Pelzen oder Haarhäuten (Iltis-, Reh-, Hirsch-, Ziegenfellen) entweder allein oder in Verb. mit Alaun-Chlornatriumgerbung, indem man die nach oben gelegte Fleischseite der Felle wiederholt mit der Gerblsg. übergiefst. (Patentbl. **14**. 915. DRP. 70 226. 21/7. 92.)

J. D. Riedel, Berlin, *Darstellung von p-Methoxyphenylhydrazin und p-Methoxyhydracetin.* An Stelle der p-äthoxyphenylhydrazinsulfosauren Salze in dem Verf. des Hauptpatentes Nr. 68 719 werden die entsprechenden Methoxyverbb. (aus p-Amidoanisol in üblicher Weise gewonnen) aus ihren Lsgg. durch Mineralsalze gefällt und darauf mit alkoh. Salzs. behandelt. Das p-Methoxyphenylhydrazin, $C_6H_4{<}^{NH.NH_2(4)}_{OCH_3(1)}$, krystallisiert in farblosen bis gelblichen Prismen vom F. 65° C. Die daraus in bekannter Weise gewonnene Acetylverb., das p-Methoxyhydracetin, $C_6H_4{<}^{NH.NHCOCH_3(4)}_{OCH_3(1)}$, krystallisiert in farblosen Nadeln oder Blättchen oder dicken Prismen vom F. 133,5° C. (Patentbl. **14**. 985. DRP. 70 459. 12/11. 91.; Zus.-Pat. zu 68 719. 15/5. 91. — C. **93**. II. 408.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von o-Homosalicylid-(o-Kresotid-)Chloroform.* Nach dem Verf. des Hauptpatentes Nr. 69 708 l.

man entweder das rohe Reaktionsprodukt, welches man nach dem Verf. des Patentes Nr. 68 960 durch Einw. von Phosphoroxychlorid oder -pentachlorid auf o-Homosalicylsäure (β-Kresotinsäure) in Ggw. eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol u. Xylol) erhält, in Chlf. und läfst dann krystallisieren, oder man kocht das Homosalicylid (o-Kresotid) mit einer unzureichenden Menge Chlf. und bringt zur Krystallisation. Das o-Homosalicylid, ($C_{22}H_{24}O_8.2CHCl_3$), giebt schon beim Liegen an der Luft teilweise das Chlf. ab u. soll zu therapeutischen Zwecken verwendet werden. (Patentbl. **14**. 985. DRP. 70 158. 7/10. 92.; Zus.-Pat. zu 69 708. 13/4. 92; C. **93**. II. 639.)

E. Merck, Darmstadt, *Darstellung eines leicht verdaulichen Eisenpräparates aus Blut.* Das nach vorliegender Erfindung hergestellte Eisenpräparat unterscheidet sich von den bisher bekannten nicht nur hinsichtlich seiner wesentlich abweichenden chemischen Zus., sondern auch bezüglich seiner leichteren Resorbierbarkeit. Diese Erscheinung schreibt Erfinder dem Umstand zu, dafs das Präparat durch Reduktion hergestellt wird, so dafs es von dem Darm mit seinem reduzierenden Inhalt in vorbereitetem Zustande empfangen und somit leichter aufgenommen wird.

Zur Herstellung des Präparates versetzt man hiernach defibriniertes Blut mit Pyrogallussäure, Zink oder Eisen. Im ersten Falle ist der entstehende Nd. einfach auszuwaschen, hat man dagegen Zink oder Eisen benutzt, so ist der Nd. in kohlensaurem Ammoniak aufzulösen u. in gereinigtem Zustande durch verd. Salzsäure wieder auszufällen. (Patentbl. **14**. 985. DRP. 70 841. 17/10. 91.)

W. H. Greene und **W. H. Wahl**, Philadelphia, *Darstellung von Mangan und Manganlegierungen.* Um kohlenstofffreies Mangan oder Manganlegierungen zu erhalten, wird das gemahlene Manganrohmaterial zunächst durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure vom Eisen befreit. Das gewaschene und getrocknete Erz wird hierauf durch Erhitzung, eventuell unter gleichzeitiger Einw. reduzierender Gase auf eine niedrigere Oxydationsstufe gebracht und hierauf in einem Behälter, der weder Silicium, noch Kohlenstoff enthält, mit einer entsprechend grofsen Menge von Aluminium oder Magnesium erhitzt, welche Metalle den gesamten Sauerstoffgehalt des Mangans aufnehmen, so dafs metallisches Mangan resultiert. (Patentbl. **14**. 1007. DRP. 70 773. 3/1. 93.)

J. Schrödl, München, *Darstellung künstlicher Steine, Platten oder dergl.* Pulverisierte gebrannte Magnesia wird mit einer Lsg. von Chlormagnesium, Ätzbaryt, Bleizucker, Ätznatron oder einer Mischung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesialsg., unter Zusatz von Fasergips zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und Hitze, und Dextrin zu einem Brei angerührt und in Glasformen geknetet. Zur Verhinderung des Rissigwerdens werden die Abgüsse unter mit Kochsalzlsg. befeuchteten Tüchern langsam getrocknet und eventuell mittels einer Mischung von Asphalt und Teer oder Pech und Magnesialyt (bestehend aus Kieselsäure, Magnesia und Eisenthon) mit einer Beton- oder dergl. Unterlage verbunden. (Patentbl. **14**. 989. DRP. 70 796. 28/10. 92.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung der α-Chinolinverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins.* In derselben Weise, wie α-Nitro-, bezw. α-Amidoalizarin lassen sich auch die α-Nitro-, bezw. α-Amidoverbb. des Anthra-, sowie Flavopurpurins nach den Angaben des Hauptpatentes in wertvolle grünfärbende Chinolinverbb. überführen. Das Anthrapurpurin-α-chinolin besitzt eine bläulich schwarze Farbe und ist in W. fast unl. Das Ammoniaksalz ist dunkelgrünblau und, wie das bläulich grüne Natronsalz auch, in h. W. swl. Das Flavopurpurin-α-chinolin ist grünlich schwarz, es bildet, in W. aufgeschlämmt, mit wenig überschüssiger Natronlauge ein auch beim Kochen grauviolett bleibendes, fast unl. Salz. Ein gröfserer Überschufs an Lauge erzeugt ein blaues und eine weitere Menge ein grünblaues Salz. Ammoniak giebt eine dunkel bräunlichrote Verbindung. Starke Lsgg. von Mineralsäuren erzeugen rote, durch W. zerlegbare Salze. Die in W. ll. Disulfitverbb. des Flavo- und des Anthrapurpurin-α-chinolins werden als Pasten oder Pulver zum Färben u. Drucken verwendet u. erzeugen grüne Nuancen, welche klarer sind als die mit dem Alizarinchinolin erzeugten. (Patentbl. **14**. 1001. DRP. 70 665. 19/7. 92.; Zus.-Pat. zu 67 470. 6/3. 92; C. **93**. I. 1103.)

Schlufs der Redaktion: den 21. Nov. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 24. 13. Dezember.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gustav Wolffhügel, *Zur Lehre vom Luftwechsel.* Die ausführliche, PETTENKOFER gewidmete Arbeit befaſst sich in ihrem ersten Kapitel mit dem Verhältnis der Hygiene zur Gesundheitstechnik; der zweite Abschnitt behandelt die Aufgaben u. Ziele des Luftwechsels, der dritte die Beurteilung der Luft in bewohnten Räumen und der vierte die Berechnung des Ventilationsbedarfs. Im letzteren erwägt Vf., ob das PETTENKOFER'sche Verf., für den Ventilationsbedarf den Kohlensäuregehalt als Grundlage zu nehmen, oder der RIETSCHEL'sche Vorschlag vorzuziehen sei, nach welchem letzteren (**90**. II. 68) die Temperatur der Luft in den geschlossenen Räumen als maſsgebend zu betrachten ist. Es ist kein Grund vorhanden, von der Lehre PETTENKOFER's abzugehen, und uns zu RIETSCHEL zu bekennen, da es die Aufgabe der Lüftung ist, die unvermeidliche Verunreinigung der Luft durch gasförmige Ausscheidungsstoffe aus den bewohnten Räumen unvermerkt zu beseitigen, während zur Regelung der Wärmeverhältnisse andere Mittel zu Gebote stehen. Es ist unbedingt zweckmäſsiger, in den Einrichtungen für die Beleuchtung den Angriffspunkt für die Maſsnahmen zur Sicherung einer guten Luftbeschaffenheit zu suchen. Für letztere Aufgabe hat man entweder die Wahl, für die Verbrennungsgase, wie bei der Siemenslampe, besondere Abzugskanäle vorzusehen, oder RIETSCHEL's Vorschlag anzunehmen, nämlich die Beleuchtung nicht nur möglichst hoch anzuordnen, sondern, wo dies angängig und nötig erscheint, die Lüftung nach Zonen zu trennen, so daſs für die Beleuchtungszone in gleicher Weise besondere Zu- u. Abluftkanäle herzustellen sind, wie für die Zone, in der die Menschen sich aufhalten. RIETSCHEL selbst läſst jetzt die Berechnung nach Maſsgabe einer CO_2-Grenze für alle diejenigen Räume benutzen, in denen sich eine groſse Anzahl Menschen am Tage dauernd aufzuhalten hat (Schulen etc.). Die Bestimmung der Gröſse des erforderlichen Luftwechsels nach Maſsgabe der Wärmeabgabe sei hauptsächlich für solche Räume anzuwenden, in denen sich eine groſse Anzahl Menschen, besonders am Abend, z. B. Theater, Versammlungsräume, versammeln. (Arch. Hyg. **18**. 251—317. Göttingen. Hyg. Instit.) PROSK.

Oscar C. S. Carter, *Artesische Brunnen.* Der Vf. behandelt unter besonderer Bezugnahme auf pennsylvanische Verhältnisse die Anlage artesischer Brunnen, namentlich hinsichtlich der Menge und Härte des W., der Tiefe des Brunnens, der Geschwindigkeit und der Kosten der Bohrung. Bemerkenswert ist, daſs beim Bohren eines artesischen Brunnens in Philadelphia in einer Tiefe von 280 Fuſs unter Schichten von Glimmerschiefer und Gneiſs eine dünne Lage *Kryolith* aufgefunden wurde. Das Mineral hat ganz das Aussehen des grönländischen Vorkommens und ist wie dieses von Eisenspat, Bleiglanz, Kupferkies und Quarz begleitet. Der Vf. macht ferner Mitteilungen über die bei Anlegung artesischer Brunnen an verschiedenen Punkten Pennsylvaniens erbohrten Gesteine, über deren Mächtigkeit und über die von den Brunnen gelieferten Wassermengen (vgl. **93**. I. 619). (Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. 1893. Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Francis Watt, *Einfache Methode zum Sterilisieren von Wasser für häusliche Zwecke.* Man setzt zu hartem W. *Eisenchloridlösung*, und zwar genügt für eine

Gallone ein Theelöffel der auf das Zehnfache verdünnten offizinellen Lsg. Es entsteht infolge Rk. mit den Bicarbonaten des W. sofort ein Nd., der sich schnell klar absetzt, und das von diesem abgegossene W. ist frei von Mikroorganismen, auch wenn es vorher dieselben in reichlicher Menge enthalten hatte. Ist das W. weich, so giebt man etwas Kalkwasser oder eine verd. Sodalsg. nach dem Zusatz der Eisenlsg. hinzu. Starkes Rühren befördert die Bildung u. das Absetzen des Nd. von Eisenoxydhydrat, der die Trübung des W. und die Mikroorganismen mit zu Boden reifst (Chem. News **68**. 178. 13/10. Leewärd Islands.) BODLÄNDER.

Albert Hendrik Nijland, *Über das Abtöten der Cholerabacillen in Wasser.* Die Verss. bezweckten, ein Mittel zu finden, um das in Amsterdam zum Baden benutzte filtrierte Vechtewasser von etwa darin vorhandenen Cholerabacillen zu befreien. Schon die gewöhnlichen Seifensorten vermögen das Leben der letzteren, wenn sie sich im W. befinden, in relativ geringen Konzentrationen zu schädigen. Ein Zusatz von 1,8‰ Seife bewirkt in kurzer Zeit schon eine starke Verminderung der Zahl der Cholerabacillen im W., und nach ¼ Stde. selbst eine Abtötung derselben, wenn ihre Zahl nicht zu grofs ist. Die Beifügung von desinfizierenden Stoffen zu den Seifen erhöht deren Wirkung, wenn diese Stoffe keine Bindung der Seifenbestandteile zur Folge haben. Obenan in der Wirkung steht in der Reihe der desinfizierenden Seifen die Sublimatseife. Sie tötet in einer Verd. von 0,03‰ schon innerhalb 10 Min. die Cholerabacillen im W. Stärker ist die Wirkung des Sublimates selbst, welches bereits in einer Verd. von 1 auf 30 Millionen Vechteleitungswasser in 10 Min. alle darin vorhandenen Keime von Cholera vernichtete. Andere unreinere, bezw. härtere Wässer werden mehr Sublimat zur Desinfektion brauchen.

Verschiedene zusammengesetzte Seifen, wie Kreolin-, Teer-, Salicylsäure-, Lysol-, Zimmt- und Pfefferminzölseifen, wirkten erst bei sehr grofsen Konzentrationen und sind zur Desinfektion von Wannenbädern nicht zu verwenden. (Arch. Hyg. **18**. 335 bis 372. Hyg. Inst. Amsterdam.) PROSKAUER.

Walter Hübner, *Über Kanalwasserreinigung durch einfaches Sedimentieren ohne fällende Zusätze.* Vf. hat seine Verss. an den Kläranlagen der Universitäts-Krankenanstalten in Halle angestellt. Es ist möglich, mittels eines oder mehrerer Klärbecken von geeigneten Dimensionen die im Kanalwasser enthaltenen Sinkstoffe, d. h. suspendierte Stoffe, die bei Ruhe freiwillig zu Boden sinken, fast vollständig abzuscheiden. Um diese Wirkung zu unterhalten, ist es nötig, den Betrieb einer Kläranlage geeignet zu regeln und für rechtzeitige Entfernung des Schlammes zu sorgen. Der menschliche Kot gelangt immer schon erweicht u. zum Teil gel., auch schon in Zers. begriffen in die Anlage; daher verfehlt die Anlage den beabsichtigten Zweck, die festen menschlichen Auswurfstoffe und die darin enthaltenen Bakterien in den Klärbassins zurückzuhalten, gröfstenteils. Das nach 4 Stunden über dem Schlamme stehende W. ist getrübt u. enthält noch feinste Schwebestoffe. (Arch. Hyg. **18**. 372—94. Hyg. Inst. Halle.) PROSKAUER.

Hermann Hager, *Reinigung des Wassers von Mikroben, Bakterien etc. auf elektrolytischem Wege.* Vf. schreibt die ungünstigen Erfolge, welche die Bestrebungen hatten, W. durch den elektr. Strom zu reinigen, den Umständen zu, dafs einmal so behandeltes W. einen widerlichen Geschmack annahm, u. dann dafs das Verf. wegen Elektrizitätsverlusten zu kostspielig ist. Um den erstgerügten Übelstand zu beseitigen, hat G. OPPERMANN ein Verf. gefunden, das alle bisherigen übertrifft. Worin dieses Verf. besteht, wird nicht gesagt; Vf. drückt nur in beredten Worten seine Freude darüber aus, dafs es gerade ein Pharmazeut ist, welcher die Frage, uns ein keimfreies W. zugänglich zu machen, in idealer Weise gelöst haben soll. (Pharm. Post **26**. 473—74. Frankfurt a. O.) PROSKAUER.

Kahnt, *Beitrag zur Milchzuckerfrage.* Der Milchzucker ist ein sehr wichtiges Nahrungsmittel für Kinder und Erwachsene, Gesunde und Kranke; seine möglichst billige Darst. ist geboten, um seinen Gebrauch auch minder Bemittelten zugängig zu machen. Als Zusatz für Säuglingsmilch ist Milchzucker unentbehrlich, Rohrzucker zu verwerfen. Der sterile Milchzucker hat keinen wesentlichen Vorzug vor dem nicht sterilen, wohl aber den Nachteil des höheren Preises. Man muſs die Milch u. den Milchzucker zusammen kochen; es genügt eine 45—60 Min. lang andauernde Temperatur von 100°, um Sterilität der Lsg. zu erzielen. (Berl. klin. Wchschr. **30**. 817—20.) PROSKAUER.

Hauser, *Eine neue Methode der Säuglingsernährung.* Vf. teilt seine Beobachtungen über die RIETH'sche Albumosenmilch als Nahrungs- und diätetisches Mittel mit (**92**. II. 101). Dieselbe hat die nämliche Zus. wie Frauenmilch und gerinnt, mit künstlichem Magensaft geschüttelt, in dünnen, feinen Flocken. Säuglinge vertrugen die Eiweiſsmilch sehr gut und gediehen dabei vortrefflich. Der Preis der Albumosemilch ist aber augenblicklich ein so hoher, daſs ihre Verwendung in breiten Volksschichten noch unmöglich ist. (Berl. klin. Wchschr. **30**. 796—800. Berlin.) PROSKAUER.

C. B. Cochran, *Milch, Magermilch und Molke; eine Untersuchung über ihre Zusammensetzung und Dichte.* Abgerahmte und frische Milch wurde analysiert und Gesamtrückstand, Fett und festes Nichtfett, sowie die Dichte wurde festgestellt. Dann wurde das Caseïn durch Lab oder durch Essigsäure ausgefällt u. D. der Molke und ihr Gehalt an Gesamtrückstand bestimmt. Die Menge des ausgefallenen Caseïns ergab sich aus der Differenz, und unter Berücksichtigung des mitausgefallenen Fettes wurde der Einfluſs von 1% Caseïn auf D. der Milch berechnet. Der Wert schwankt zwischen 0,002 62 und 0,002 83 und beträgt im Mittel 0,002 72. D. des Caseïns in der Lsg. beträgt 1,376. Die im Caseïn enthaltene Asche wurde hierbei als Bestandteil des Caseïns mitgerechnet. Von dem festen Rückstand der Molke erhöht 1% D. um 0,004 16—0,004 36, im Mittel um 0,004 25. D. der Molke aus verschiedenen Sorten Milch, Magermilch und Rahm beträgt etwa 1,027, und ein Wasserzusatz zu Milch oder Rahm giebt sich durch die Erniedrigung von D. der Molke zu erkennen. Der Vf. empfiehlt, die Resultate der Milchanalyse nach der HEHNER-RICHMOND'schen Formel zu prüfen, und bei ungenügender Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen die Analyse zu wiederholen. (J. Amer. Chem. Soc. **7**. 347—51. West-Chester. Pa.) BODLÄNDER.

Aufrecht, *Über die Zubereitung der Milchnahrung für Säuglinge.* Folgende Verbesserungsvorschläge hält Vf. für die Handhabung des SOXHLET'schen Apparates für empfehlenswert. 1. Statt der Gummiverschlüsse sollen die Flaschen mit sterilisierten Wattepfropfen verschlossen werden. 2. Statt des gewöhnlichen W. empfiehlt sich zur Verdünnung der Milch die Benutzung von destilliertem W. Damit will Vf. die Aufnahme der organischen Zersetzungsprodd., der bakteriellen Stoffwechselprodd., sowie sonstiger organischer Stoffe in die Säuglingsnahrung vermeiden. (Anm.: Wenn das W. sterilisiert ist, haben alle die genannten Bestandteile desselben keine Bedeutung; warum also nicht das abgekochte W., statt des schwieriger für die Haushaltung zu erlangenden destillierten W.? D. Ref.) 3. Zur Verhütung jeglicher Zers. der Milch sofortige Sterilisierung derselben im Stalle. (Damit würde aber der Gebrauch der Haussterilisatoren entbehrlich werden! D. Ref.) (Dtsch. med. Wchschr. 1893. Nr. 51; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 104.) PROSKAUER.

L. Adametz, *Kritische Bemerkungen über F. Baumann's: „Beiträge zur Erforschung der Käsereifung".* Vf. tadelt an der BAUMANN'schen Arbeit (S. 284) die mangelhafte Berücksichtigung der mikrobiologischen Litteratur über den Reifungs-

und Blähungsprozefs der Käse; ganz besonders gilt dies hinsichtlich der GROTENFELD'schen, FREUDENREICH'schen u. WEIGMANN'schen Arbeiten. Die Kritik richtet sich namentlich gegen den BAUMANN'schen Ausspruch, dafs Hefezellen oder Bakterien mit der spezifischen Eigentümlichkeit, unerwünschte Gärungen zu veranlassen, für die Erklärungen der fehlerhaften Lochung der Hartkäse nicht in Betracht kämen. Der BAUMANN'sche Bacillus diatrypeticus caseï ist als eine der vielen und weitverbreiteten gärungserregenden Arten zu bezeichnen, deren jetzt schon eine genügende Anzahl bekannt ist; keinesfalls ist derselbe als der alleinige Mikroorganismus anzusehen, welcher im stande ist, Lochung, abnormales Blähen und die Reife der Hartkäse im engeren Sinne zu bedingen. Der Diatrypeticus teilt viele Eigenschaften mit dem DUCLAUX'schen Actinobacter. polymorph. (D. Molk.-Ztg. 1893. Nr. 16; Viertelj. Fortschr. Nahrungsm. 8. 108—9.) PROSKAUER.

K. B. Lehmann, *Über Reformen auf dem Gebiete der Brotbereitung.* Vom hygienischen Standpunkte interessieren beim Brote: 1. Der Grad der Reinigung des Getreides, 2. Grad der Zerkleinerung des Getreides, 3. der Grad der Befreiung von Kleie, 4. der Grad der Säuerung, 5. der Eiweifsgehalt, 6. die Lockerung und das Ausgebackensein und 7. der Wassergehalt und das Frischbleiben.

Das Mehl der Getreidereinigungsanstalten und Kunstmühlen enthält nur Spuren oder höchstens 0,1—0,3% Unkraut. Anders verhält es sich in den Schrotbrot konsumierenden Gegenden, wo das Getreide fast durchweg auf dem Lande schlecht gereinigt wird. In 27 Brotsorten vermifste Vf. nur 6-mal Raden, in den anderen Fällen betrug der Gehalt 0,2—3,6, auch 7,3%; daneben fanden sich Wicken bis 3%, Vogelknöterich bis 1,5%, Mutterkorn bis 0,9%, Ackersenf bis 0,4%, Mäusekot bis 0,15%. Vf. weist auf die in Hessen 1879 aufgetretene Mutterkornepidemie hin. Auch der Gehalt an Kornraden in Mengen von über 2% ist dem Körper durchaus schädlich, wie dies Vf. durch Verss. an sich selbst konstatierte.

Nicht besser steht es in bezug auf die Feinheit bei der Vermahlung des Getreides. Vf. stellt hierfür als Forderung auf, dafs alle Mehle, die für die menschliche Ernährung bestimmt sind, ein Sieb von einer Maschenweite von 0,22 mm zu passieren im stande sein sollen. Häufig ergaben Mehle Gehalte von 5—10, ja sogar bis 20 u. 30% an gröberen Fragmenten. Einen ungünstigen Einfluss auf die Verdauung übt ferner die ungenügende Abscheidung von Kleie aus. Bei den grofsen Schwankungen in bezug auf den Gehalt an Säure hält Vf. einen Säuregrad von 3—6 dem Geschmack für angemessen; diese Acidität vernichtet aufserdem die Giftigkeit der Kornrade.

Ein besonderes Interesse verdienen die neueren Bestrebungen, dem Brote einen möglichst hohen Eiweifsgehalt zu geben, wie dies z. B. von HUNDHAUSEN in seinem Aleuronat (mit 80% Eiweifs) geschieht. Verwendet man dieses und 12% Eiweifs enthaltendes Mehl, so ist der Eiweifsgehalt des frischen (40% Wasser) und des getrockneten Brotes:

Ohne Zusatz von Aleuronat	8,2%	13,8%
Bei 1/8 Aleuronat	13,2 „	22,0 „
Bei 1/4 Aleuronat	18,2 „	30,3 „

Höchst erwähnenswert sind ferner Verbesserungen der Mehlfabrikation nach dem UHLHORN'schen Dekortikationsverfahren, wodurch eine Entfernung der verholzten Kleie erzielt wird. Der Nachteil der unter Zusatz von Gerste, Mais, Hafermehl, Leguminosen etc. hergestellten Brote liegt in dem allzuschnellen Austrocknen derselben. (Chem.-Ztg. 1893. 794; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 8. 164—66. Vortrag XVIII. Vers. D. Ver. öff. Gesundheitspflege. Würzburg.) PROSKAUER.

Venzke und **Schorer**, *Untersuchung der im Handel vorkommenden Fleischkonservierungsmittel.* 1. *Australian Salt* von H. REICH-Magdeburg, 50% NaCl, 25%

KNO_3, 25% Zucker. — 2. *Meat Preserve.* Lsg. von Calciumsulfit, im Liter 68 g SO_2 und 18,5 g CaO. — 3. *Best Australian and New-Seeland Meat Preserve* von L. ZIFFER-Berlin 23% Na_2SO_3, 40% NaCl, 37% Na_2SO_4. — 4. *Real Austr. Meat Preserve* 19% trocknes Na_2SO_3, 79% trocknes Na_2SO_4, 2% NaCl. — 5. *Soxolith*, beste konz. Fleischpreserve 80% trocknes Na_2SO_4, 20% Na_2SO_3. — 6. *Konservierungsmittel* von HENNIGER's Nachfolger, Mannheim. Melassehaltiger Rohzucker mit 0,3% Asche. — 7. *Best Austral. and New-Seeland Meat Preserve* von L. ZIFFER-Berlin, Lsg. von Calciumsulfit, im Liter 77 g SO_2 und 225 g CaO. — 8. *Doppelt-konz. Sulfit-Natron* von L. ZIFFER-Berlin, Lsg. von 254 g kryst. $NaHSO_3$ u. 71 g kryst. Na_2SO_4 im Liter. — 9. *Meat Preserve Krystall* von DRESSEL-Berlin, 53% Na_2SO_3, 6% NaCl, 41% Na_2SO_4. — 10. *Excelsior, Fleischerhaltungskrystall* von ISAAK GOLDBERG-Kassel, 85% kryst. Na_2SO_3, 15% Na_2SO_4. — 11. *Carnat* von L. ZIFFER-Berlin, 43% NaCl, 25% entwäss. Na_2SO_3, 27% Na_2SO_4 und 5% Zucker. — 12. *Fleisch-Konserve-Fluidum* von Dr. E. KUHLMANN-Berlin, Lsg. von Calciumdisulfit, im Liter 38,7 g SO_2 und 16,2 g CaO. — 13. *Preservaline*, Schutz gegen Springmaden, von L. ZIFFER-Berlin, Lsg. von 240 g NaCl, 300 g kryst. Na_2SO_3, 130 g Na_2SO_4 im Liter. — Aus gleichen Teilen Borsäure und NaCl bestehen: 14. *Australian Salt II* von H. REICH-Magdeburg. — 15. *I. Starkwirkendes Konservesalz* von Dr. E. KUHLMANN-Berlin u. 16. *Barmenit* von A. WASMUTH-Barmen. — 17. *Konservesalz von Mannheim*, 56% NaCl u. 44% H_3BO_3. — 18. *Boroglycin* von CH. ROTHKRÄMER & Sohn-Erfurt und 19. *Konservesalz* von denselben, bestehen beide aus 95% kryst. H_3BO_3, 5% Zucker. — 20. *Konservesalz* von ECKHADT-München, 60% NaCl, 40% H_3BO_3. — 21. *Erhaltungspulver* von L. ZIFFER-Berlin, 30% NaCl, 1,5% Na_2SO_4, 68,5% H_3BO_3. — 22. *Sanität*, Lake-Erhaltungsfl. von M. STARKE-Berlin. Dazu gehörig „Mehl" von H. REICH-Magdeburg, 80 g „Mehl" und $^3/_4$ l „Sanität" sollen in vier Eimern W. gelöst werden. 1 l Sanität enthält 45 g H_3BO_3, 8,5 g NaCl, 2,5 g Gips und Na_2SO_4, 0,4 g Bodensatz, bestehend aus eisenhaltigem Gips. Das „Mehl" besteht aus 95% H_3BO_3, 3% Fehaltigem Gips, 2% NaCl und Na_2SO_4. Zur Darstellung dieser Präparate ist unreine H_3BO_3 verwendet worden. — 23. *Dreifaches Konservesalz* von ROB. KUHLROTT-Leinefelde, 93,5% kryst. H_3BO_3, 5% KNO_3, 1,5% NaCl und Na_4SO_4. — 24. Einfaches Konservesalz von demselben, 48% KNO_3, 50% kryst. H_3BO_3, 1,5% NaCl, 0,5% Na_2SO_4. — 25. *Konservesalz* von L. ZIFFER-Berlin, 30% kryst. H_3BO_3, 35% KNO_3, 33% NaCl, 2% Na_2SO_4. — 26. *Patentiertes Konservesalz* von HUGO JANNASCH-Bernburg a. S., 60% Borax, 40% NaCl. — 27. II. Pökelkonservesalz von Dr. E. KUHLMANN-Berlin, 66% NaCl, 17% KNO_3, 17% Borax. — 28. *Dreifaches Konservesalz* der Konservesalzfabrik Stuttgart, 82% Borax, 18% $NaNO_3$. — 29. *Konservesalz* von OSKAR GUHARDT-Leipzig, 15% Borax, 82% NaCl, 0,3% Salicylsäure, 2,7% $Na_2SO_4 + CaSO_4$. — 30. *Austral. Salt I* von H. REICH-Magdeburg, 50% NaCl, 25‰ Borax, 25% KNO_3. — 31. *Einfaches Konservesalz* der Konservesalzfabrik Stuttgart, 51% NaCl, 42% $NaNO_3$, 7% Borax. — 32. *Dreifaches Konservesalz* von L. A. HEISS-Frankfurt a. M., besteht aus reinem Borax. — 33. *Frankfurter Konservesalz* „Gloria" von demselben, 86% NaCl, 12% KNO_3, 2% Na_2SO_4, $CaSO_4$ und Farbstoff (Kochenille). — 34. *The Real American Meat Preserve* von TH. HEYDRICH & Co. in Wittenberg, wss. Lsg. von 200 g kryst. Na_2SO_3, 75 g Na_2SO_4 im Liter. — 35. *Konserveessenz* aus Stuttgart, Lsg. von $Ca(HSO_3)_2$, im Liter 62,4 g SO_2, 13,6 g SO_2. — 36. The Real Australian Meat Preserve von LOUIS KAHN-Hamburg, Lsg. von $Ca(HSO_3)_2$ mit 59,2 g SO_2 und 21,25 g CaO im Liter. — 37. *Einfaches Konservesalz* (rötendes Pökelsalz) von TH. HEYDRICH & Co. in Wittenberg, 62% NaCl, 4% $NaHCO_3$, 34% $NaNO_3$. (Einzelne vorstehende Präparate sind bereits von POLENSKE untersucht worden. (**89**. II. 97; **90**. I. 723; **92**. I. 824.) (D. Fleisch.-Ztg. **21**. Nr. 20, 21 u. 24; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 173—75.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. A. F. Molengraaff, *Über einige Erz- und Mineralvorkommen in der südafrikanischen Republik Transvaal. Mit 3 Figg. Die Bleiminen im Marico-Distrikte.* Das Quellgebiet der Groot- und Klein-Marico am nördlichen Abhang des westlichen Hoogevelds wird aus horizontal liegenden Schichten eines mit unter kieseligen Dolomits in Wechsellagerung mit Hornsteinschichten gebildet. Der Dolomit, dessen geologisches Alter nicht sicher bestimmbar ist, und der Thon- u. Grauwackenschiefern von vermutlich paläozoischem Alter diskordant auflagert, wird am besten mit dem Namen *Malmanidolomit* belegt wegen seiner typischen Entw. in den Malmanigolddistrikten. Die Boeren bezeichnen ihn als *Olifantsklip*, weil seine durch Verwitterung rauhe Oberfläche einer Elephantenhaut ähnlich ist. Die Grenze zwischen Dolomit und Schiefern ist ebenso ein wichtiges Quellgebiet, wie eine reiche Erzzone, und zwar treten die von dem gesuchtesten Erze, einem bis 558 g Silber in der Tonne enthaltenden Bleiglanz, Bleiminen genannten Erzlager in Einsackungen des Dolomits und der unterteufenden Schiefer auf, so daſs das Bild ausgefüllter Höhlen entsteht, wie denn dieser Dolomit durch zahlreiche Höhlenbildungen ausgezeichnet ist. Ob Erzgänge, die namentlich in dem Malmanidistrikt den Dolomit häufig durchsetzen, mit den Lagern in genetischem Zusammenhange stehen, ist zweifelhaft. Technische Wichtigkeit spricht der Vf. einzelnen Stöcken vorläufig ab; wohl aber glaubt er, daſs bei gleichzeitiger Bewirtschaftung mehrerer benachbarter Lagerstätten und bei einer rationellen Ausnutzung der ausgiebigen Wasserkräfte mit der Zeit sich ein lohnender Bergbau entwickeln könnte. Von den einzelnen Mineralien auf der Erzlagerstätte kommt der silberhaltige *Bleiglanz* in 3—5 cm groſsen Individuen vor. Die *Zinkblende* ist eisenarm, braungelb, gelb bis rubinrot, grobkrystallinisch und so wenig mit anderen Erzen gemengt, daſs sich 20—30 kg schwere reine Stücke gewinnen lassen. *Kalkspat* ist derb und bildet grobkörnige Klumpen. *Kieselzink* tritt teils im Gemenge mit Zinkspat, teils stalaktitisch, teils in höchstens 3 mm groſsen tafelförmigen Krystallen auf; in den seltenen Fällen, daſs beide Endigungen beobachtet werden konnten, waren die Krystalle nicht hemimorph entwickelt, obgleich auch keine Zwillinge nach 0P vorlagen. *Zinkspat* kommt nur derb und im innigen Gemenge mit Kieselzink vor. Grünlichgrauer *Talk* bildet rosettenförmige Aggregate. *Eisenkies* ist meist derb, mitunter in Krystallen entwickelt, deren Hexaederkanten bis zu 2 cm groſs sind. *Zinnober* bildet nie Krystalle, sondern nur erdige Überzüge oder kleine Kugeln auf Bleiglanz und Kieselzink. *Tremolit* kommt in büschelförmigen Aggregaten im Dolomit hart an der Erzgrenze vor. Im allgemeinen ist die Struktur der Lagerstätte eine konzentrisch-schalige: im Kontakt mit dem an Tremolit reichen Dolomit findet sich der Kalkspat, diesem folgt nach innen eine Bleiglanzzone, dieser als Kern Zinkblende.

2. *Kupferlasur von der Willows Mine bei Pretoria.* Die genannte Grube, zugleich der Fundort des später zu beschreibenden Weiſsbleierzes, liegt etwa 18 km östlich von Pretoria, und die dort gewonnenen silberhaltigen Kupfer- und Bleierze entstammen angeblich einem Gange im Granit. Die Kupferlasur bildet kleine, selten bis 3 mm, aber sehr flächenreiche Krystalle, tafelförmig, im Typus denen von Chessy ähnlich. Die von ausführlichen Winkeltabellen begleiteten Messungen ergaben im ganzen 15 Formen, darunter als neu für Kupferlasur (0, 1, 10), (263) und (1, 3, 15).

3. *Cerussit.* Die Krystalle sind höchstens 2,5 mm groſs, säulenförmig nach der a-Axe oder tafelförmig nach 0P, denen von der Grube Friedrichssegen in Nassau dem Typus nach ähnlich. Meist auf einer Seite aufgewachsen, kommen sie gelegentlich fast allseitig entwickelt und nur locker mit der Unterlage, einem kupferhaltigen,

erdigen Brauneisen, verbunden vor. Sie sind flächenreich: 11 Formen konnten an ihnen gemessen werden. Die Beschaffenheit des Trägers, sowohl des Weifsbleierzes, wie der Kupferlasur spricht dafür, dafs die Mineralien aus dem eisernen Hut des betr. Ganges stammen. (Z. Krystall. **22**. 150—57. 12/9. [März.] Amsterdam.) Nies.

W. Gümbel, *Bei dem Bleihüttenprozefs in Freyhung erzeugte monticellitartige Krystalle. Mit einer Fig.* Zu Freyhung bei Vilseck in der bayerischen Oberpfalz kommt knotenartig aufgehäufter Bleiglanz und Weifsbleierz in den Schichten eines Keupersandsteins vor, dessen Pflanzenreste (vermutlich Araucarien) öfters auch durch Bleiglanz vererzt sind. Der schon in alter Zeit betriebene Bergbau wurde neuerdings, anfangs unter den günstigsten Aussichten wieder aufgenommen, bis er wieder wegen schneller Erschöpfung des Erzvorrats zum Erliegen kam. Bei den Schmelzverss. resultierten Silikatschlacken, die zum Teil in mefsbaren Nädelchen krystallisiert waren. Nach den von Corstophine ausgeführten Messungen handelt es sich um rhombische, aus (021), (110) und (010) gebildete und nach der a-Axe stark gestreckte Krystalle, deren krystallographische Konstanten, wie der Vergleich ergiebt, auf die Olivingruppe und speziell auf Monticellit hinweisen:

Monticellit: a : b : c = 0,4336 : 1 : 0,5757;
Schlacke: a : b : c = 0,4385 : 1 : 0,5769;
Olivin: a : b : c = 0,4660 : 1 : 0,5866.

Nach der von A. Schwager ausgeführten Analyse würde es sich um einen *Monticellit* handeln, der statt MgO FeO enthält, wobei der Überschufs an SiO_2, den die Analyse ergiebt, als an die neben CaO und FeO vorhandenen Basen gebunden betrachtet wird:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Summe	D.
33,04	1,10	7,91	31,53	1,16	23,52	1,18	0,58	0,24	0,31	100,57	3,580.

(Z. Krystall. **22**. 269—70. 27/10. München.) Nies.

K. Oebbeke, *Topas im Fichtelgebirge. Mit einer Fig.* Nachdem schon früher v. Gümpel Topase aus dem Fichtelgebirge beschrieben hatte, und zwar aus dem Granit von Rudolphstein bei Weifsenstein und aus den bekannten porphyrartigen Graniten, die besonders typisch am Ochsenkopf vorkommen, fügt der Vf. zwei neue Fundorte bei. In dem einem Falle handelt es sich um zwei 1—1,5 cm zu 2—2,5 cm grofse Bruchstücke, die sich, mit Orthoklas innig verwachsen am Epprechstein bei Kirchenlamitz vorfanden, in dem anderen um ein 2 cm zu 2 cm grofses Stück, an welchem eine Reihe von Flächen wenigstens mit dem Anlegegoniometer mefsbar waren. Der letztere Topas, von blafsgrünlichgelber unreiner Farbe ist mit weifsem Feldspat, Quarz und schwarzem Glimmer verwachsen und stammt aus dem Granit des Gregnitzgrundes unterhalb Nagel. (Z. Krystall. **22**. 273—75. 27/10. Erlangen.) Nies.

H. Rheineck, *Die chemische Natur des Axinits.* In ähnlichem Sinne, wie es der Vf. früher mit einer grofsen Anzahl von Turmalinanalysen durchgeführt hat (vgl. **90**. II. 75. und **93**. II. 770) werden 7 Axinitanalysen der Umrechnung unterworfen, um die Abweichungen der durch die Analysen gelieferten Zahlen von der für Axinit angenommenen Formel $Al_2Si_4BM_2HO_{16}$ auf Mischungsgesetze zurückzuführen. (Z. Krystall. **22**. 275—77. 27/10. Stuttgart.) Nies.

F. Gonnard, *Nachtrag zu einer Notiz über den Aragonit aus dem Tunnel von Neussargues im Cantal. Mit drei Figg.* Beschrieben werden drei Krystalle, die von dem schon früher (**92**. I. 309) als besonders schöne Aragonite liefernd erwähnten Fundorte stammen. Unter den 40 Formen, welche die Abbildungen darstellen, wurden vier als neue für Aragonit erkannt, nämlich (0, 13, 3), (332), (0, 24, 7) und (114). (Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 10—16. 9/2. [24/1.*] Paris. [Lyon.].) Nies.

F. Gonnard, *Über den Pinit von Saint-Pardoux, Puy de Dôme. Mit einer Fig.* Abgebildet wird ein aufserordentlich formenreicher Krystall von Issertaux bei Saint-Pardoux, von wo der Vf. mehrere Hunderte von Krystallen besitzt, die zum Teil auch durch ihre Gröfse (bis zu 3 cm Länge) ausgezeichnet sind. (Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 16—18. 9/2. [24/1.*] Paris. [Lyon].) NIES.

E. Mallard, *Notiz über künstlichen Periklas.* Die bei Calzinationsprozessen in einer Stafsfurter Fabrik entstandenen Krystalle, die nach einer Analyse von L. CHATELIER mehr als 96% MgO enthielten, wurden optisch geprüft; ihr Brechungsexponent ergab für Natriumlicht 1,7364, für Lithium 1,7307, für Thallium 1,7413; D. 3,50. (Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 18—19. 9/2.* Paris.) NIES.

L. Michel, *Über die künstliche Darstellung des Rutils.* Der Vf. erhielt bei mehrstündigem Erhitzen von Eisenkies und Titaneisen eine aus Magnetkies bestehende Masse, in deren Hohlräume sich Krystalle vorfanden, die durch Salzsäure leicht isolierbar waren u. neben 99,14 TiO_2 nur Spuren von Schwefeleisen enthielten. Gebildet werden die Krystalle aus den Säulen erster und zweiter Ordnung, ihre Farbe ist sehr dunkelblau, nach der Einw. oxydierender Mittel aber von jenem Rot, das auch den meisten natürlichen Vorkommen des Rutils eigentümlich ist; D. 4,28.

Der auf diesem Wege erhaltene *Magnetkies* entspricht der Formel Fe_9S_8. Er ist von blätteriger Struktur, bronzefarben und wirkt nur schwach auf die Magnetnadel. (Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 37—38. 9/3.* Paris.) NIES.

A. Damour, *Neue Untersuchungen des Chloromelanits.* Zur Untersuchung kamen vier Steinbeile behufs Entscheidung der Frage, ob deren granatführendes grünes Material ebenfalls dem Chloromelanit zuzuzählen wäre, was bejaht wird. Den Chloromelanit selbst hält Vf. für eine Varietät des *Jadeïts*, deren grüne Farbe durch etwas, das Aluminium im typischen Jadeït ersetzendes Eisen hervorgerufen wird. Hinsichtlich der früher behaupteten Unangreifbarkeit des Jadeïts durch Säuren wird konstatiert, dafs das Material nach heftigem Glühen durch auf 70° erhitzte Salzsäure zersetzlich ist. Die Fundorte der analysierten Steinbeile sind: 1. Mexiko, 2. Antioche (franz. Westküste), 3. Lyon, 4. Carcassone, Departement Aude.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Summe	D.
1.	56,57	17,21	8,86	4,44	2,12	10,70	99,90	3,37
2.	55,01	9,99	10,09	12,00	5,23	7,48	99,80	3,36
3.	56,00	13,19	13,90	3,71	1,88	10,75	99,43	3,43
4.	57,75	14,85	9,52	3,15	1,84	11,76	98,87	3,40.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 57—59. 13/4.* Paris.) NIES.

F. Gonnard, *Beitrag zur Mineralogie der Grube am Cap Garonne bei Carqueiranne (Var).* Von dem genannten Fundorte hatten DAMOUR (1868) und PISANI (1870 und 1877) als Vorkommnisse beschrieben: rosenroten, kobalthaltigen *Adamin*, eine grüne, kupferführende Varietät derselben Spezies, *Chalkophyllit*, *Olivenit*, *Mimetesit*, *Brochantit*, *Lettsomit*, *Kupferlasur*, *Malachit* und *Pharmakosiderit*. Der Vf. fand aufserdem kleine smaragdgrüne Blättchen, die er einer näheren Untersuchung wegen der Seltenheit des Materials nicht unterwerfen konnte, so dafs es unentschieden bleibt, ob es sich um *Chalkonit (Kupferuranit)* handelt oder um *Zeunerit*. Für das letztere Mineral würde der Umstand sprechen, dafs der Fundort reicher an Arsenaten, als an Phosphaten ist. (Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 40—42. 9/3.* [24/4.] Paris. [Lyon.].) NIES.

F. Gonnard, *Bemerkung zu der Notiz über Nephelingesteine im Puy-de-Dôme von A. Lacroix.* Die Bemerkung beschränkt sich auf die Richtigstellung des Fundortes des Nephelindolerits, der nach GONNARD den Namen Puy de Barneire sowohl

im Volksmund, wie bei den früheren Autoren führt, während der Puy de Saint-Sandoux, wie ihn LACROIX nach der Autorität der Generalstabskarte nennt, vielmehr ein benachbarter Berg ist. (Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 42—43. 9/3.* [17/5.] Paris. [Lyon.].) NIES.

F. Gonnard, *Notiz über die Zeolithe aus den Basalten von Rochemaure, Departement Ardèche.* Es handelt sich um eine Revision der Bestimmungen der Zeolithe, wie sie FAUJAS DE SAINT-FOND in seinen „Recherches sur les volcans eteints du Vivarais et du Velay" (1778) giebt, besonders um diejenigen, die den Basalten des Burgbergs von Rauchemaure selbst u. des benachbarten Vulkans Chenavari (RITTER's Lexikon schreibt „Chenevrai") entstammen. Aufgefunden wurden: *Phillipsit* (zum Teil in Form kleiner Kugeln, die im Inneren zwar kleine, aber immerhin noch bestimmbare Krystalle enthielten), *Chabasit* (in Rhomboedern) und *Natrolith* (nadelförmig), wozu noch *Aragonit* (FAUJAS' *falscher Zeolith*) kommt. An mehreren Stellen sind die Basalte in schönen, fächerförmig gestellten Säulen entwickelt. Als auffallend wird bezeichnet, dafs die Kalkstein durchsetzenden u. solchen überdeckenden Basalte so selten Kontakterscheinungen hervorgerufen haben; nur einmal liefs sich beobachten, dafs ein 3 m mächtiger Gang den Kalkstein rechts und links bis auf 2 m gerötet hatte. (Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 53—57. 13/4.* [12/4.] Paris. [Lyon.].) NIES.

G. Nordenskiöld, *Vorläufige Mitteilung über eine Untersuchung der Schneekrystalle. Mit 22 Tafeln.* Die auf den Tafeln dargestellten, durch Autotypie gewonnenen 68 Figuren geben eine Auswahl aus den 200—300 Photographien, die vom Vf. während des Winters 1892/93. von Schneekrystallen aufgenommen wurden, aber nach des Vfs. Meinung nicht entfernt genügen, um die grofse Verschiedenheit der Formen zu charakterisieren. Vorbehaltlich der Resultate weiterer Beobachtungen bringt er die Schneekrystalle, die ihm ausnahmslos hexagonale Individuen oder Aggregate ergaben, in folgende Abteilungen: 1. solche von prismatischem Typus: a. hexagonale Prismen; b. flaschenförmige Krystalle, mitunter noch ungefrorenes W. enthaltend; c. spiefsige Krystalle; 2. tafelförmige Krystalle: a. hexagonale Tafeln; b. sternförmige Krystalle; c. dendritische Krystalle; d. aus einem Haufwerk hexagonaler Tafeln gebildete Schneeflocken. Ausnahmslos scheinen sich alle Formen bald nach dem Fall in hexagonale Tafeln umzusetzen, aus denen die tieferen Lagen einer Schneedecke regelmäfsig allein zusammengesetzt waren. Grofse Schwierigkeit bereitete bei der photographischen Aufnahme die schnelle Verdunstung, der die Krystalle unterlagen, und zwar glaubt der Vf., die Beobachtung gemacht zu haben, dafs diese Verdunstung bei starkem Frost besonders schnell verlief, eine Erscheinung, die er mit dem unter solchen Verhältnissen geringeren Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Zusammenhang bringt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 59—71. 13/4.* Paris. [Stockholm.].) NIES.

A. Lacroix, *Über Nephelin führende Gesteine vom französischen Centralplateau.* Während die Existenz solcher Gesteine bisher in dem genannten Landstrich vollkommen unbekannt waren, beschreibt der Vf. neben *Nephelinbasalten* und *Olivintephriten* namentlich einen Nephelindolerit vom Puy de Saint-Sandoux im Puy de Dôme. Das Gestein besteht vorwiegend aus Augit, Nephelin u. Titaneisen, daneben etwas Apatit, wenig Feldspat (meist Orthoklas, mit geringer Menge von Plagioklas), Glassubstanz und Olivin. Zeolithe sind zahlreich, namentlich Phillipsit und Mesotyp. Diese Nephelingesteine scheinen Gänge im Tuff, keine eigentlichen Ströme zu bilden. (C. r. **116**. 1075—78. 8/5.* Paris.) NIES.

L. Michel, *Über eine neue Mineralspezies aus Bamle, Norwegen.* Das Mineral findet sich eingeschlossen in grünliche, aus Wagnerit und Apatit bestehende Knollen und bildet blätterige Aggregate von farblosen und durchscheinenden Krystallen, die

dem monoklinen System angehören und aus (010), (100) und (110) zusammengesetzt sind. Die Ebene der optischen Axen liegt parallel zu (010), der Winkel derselben ist = 88°, der mittlere Brechungsexponent = 1,52. Die Analyse ergab:

P_2O_5	MgO	CaO	H_2O	Summe	D.
34,52	25,12	5,71	34,27	99,62	2,435.

Diese Werte entsprechen der Formel $R_3^{II}(PO_4)_2.8H_2O$, worin R = Mg + Ca ist. Dieser Kalkgehalt unterscheidet das Mineral, für welches der Vf. den Namen *Hautefeuillit* einführt, chemisch von dem nur Mg enthaltenden Bobierrit, dessen optischer Axenwinkel zudem senkrecht, nicht wie derjenige des Hautefeuillits parallel, zu (010) liegt. (Bull. Soc. franç. Minéral. **16**. 39—40. 9/3.* Paris.) NIES.

O. Lang, *Die vulkanischen Herde am Golfe von Neapel.* Gestalt wie Lage des Golfes von Neapel berechtigen, denselben mit den vulkanischen Erscheinungen des Gebietes in Beziehung zu bringen. Vf. untersucht nun, an der Hand der in diesem engeren und weiteren Gebiete zur Eruption gelangten Massen und auf Grund ihrer chemischen Verwandtschaften oder Verschiedenheiten nachzuweisen, dafs der Golf von Neapel ein von drei Spaltensystemen begrenztes, diesen seine Gestalt verdankendes Gebiet, jedenfalls eine Art Senkungsfeld darstellt. Die chemischen Beziehungen der Eruptivmassen werden nach den vom Vf. früher dargelegten Prinzipien aufgesucht (**92**. I. 499; **93**. I. 499).

Geht man von Ischia aus, so ergiebt sich für die Hauptmasse der Trachyte daselbst (der Sodalith wird als sekundär gedeutet), dafs sie im wesentlichen den gesättigten Magmen des Vfs., u. zwar seinem Typus Lausitzer Granit u. Granitrhyolith sich anschliefsen, auf Procida kommen ähnliche Gesteine vor, weitere Nachforschungen führen zu den pontinischen Inseln. Dieser Spaltenzug wird demnach als der pontinische bezeichnet. Aufserhalb findet man nur noch in der Rocca monfina verwandte Gesteine. Alle übrigen Eruptivmassen in der Umgebung des Golfes von Neapel entsprechen den ungesättigten Magmen, welche jedoch nicht gleich, sondern wieder durch Unterschiede getrennt sind. Da sind es zunächst die Vesuvlaven, welche von jeher wegen ihrer chemischen u. mineralogischen Zus. als ganz verschieden von den Gesteinen der phlegräischen Felder gegolten haben; und indem man nun den beiden Gruppen verwandter Gesteine nachgeht, gelangt man für die Vesuvgesteine zu einer dem Apennin parallelen, also nordwestlichen Richtung, für jene der phlegräischen Felder zu einem mehr westöstlichen Streichen; erstere wird daher die apenninische, letztere die tyrrhenische Spalte genannt. Die südliche Fortsetzung der Vesuvspalte liegt bei Nocera u. la Cava, andererseits scheint sie sich bis nach Rom fortzusetzen, da die latinischen Laven sich mit denen des Versuvs nächstverwandt zeigen. Der tyrrhenische Spaltenherd lieferte ziemlich variierende Massen, er ist der ausgedehnteste und erstreckte sich wahrscheinlich vom Mte. Vultur (Tephrite), jenseits des Apennins, über Neapel (Trachytgänge), die phlegräischen Felder (Piperno von Pianura u. Mte. Nuovo), am Schnittpunkte der tyrrhenischen mit der pontinischen Spalte liegen dann die Inseln Stefano und Ventotene, wahrscheinlich die Überreste eines gemeinsamen grofsen Kraters, mit trachytischen und basaltischen Laven, u. am Ende dieses Zuges der Mte. Ferru (Typus Ferrutrachyt) auf Sardinien. So scheinen also in der That drei verschiedene Spaltenherde, die sich im Golf von Neapel kreuzen, dessen Ost-, Nord- und Westgrenze zu bestimmen und darauf hinzuweisen, dafs derselbe als ein vulkanisches Senkungsfeld zu betrachten ist. (Z. Dtsch. geol. Ges. 1893. **45**. 177—94.)

SAUER.

A. Stelzner, *Über eigentümliche Obsidianbomben aus Australien.* In Australien werden anscheinend in weiter Verbreitung, und zwar in alluvialen Ablagerungen höchst charakteristisch gestaltete Rundmassen von schwarzem Gesteinsglas gefunden,

über deren Entstehung die australischen Gelehrten zu den verschiedensten Auffassungen gelangt sind. Vf. erhielt eine Anzahl dieser rätselhaften Gebilde zum Zwecke näherer Unters. Das Material ist, wie es scheint, in allen Fällen ein schwarzes, in einem Falle sicher, ganz homogenes Glas, das als Obsidian zu bezeichnen ist. Als D. ergab sich 2,41—2,52. Die eine der Kugeln war inwendig hohl, die, gegen eine grelle Lichtquelle gehalten, die Glasmasse als homogen braun durchscheinend erkennen liefs. Was die Form betrifft, so ist dieselbe im allgemeinen kugelig bis ellipsoidisch, doch insofern noch charakteristisch gegliedert, als man zwei Halbkugeln unterscheiden kann, eine flache gröfsere und stärker gewölbte kleinere, die zum Teil so mit einander verbunden sind, dafs die kleinere Kugelhälfte in die flachere wie hineingedrückt erscheint, und man so Formen erhält, die an kurzgestielte Pilze erinnern. Aufserdem treten auf der gröfseren Hemisphäre flache, konzentrische Wülste oder Ringe hervor und rechtwinkelig zu diesen feine, meridionale Rippen, endlich auf beiden Halbkugeln zahlreiche Grübchen und Narben. Die eine der Kugeln, welche sicherlich den geringsten Transport erfahren hat, nämlich die Hohlkugel, läfst überdies noch einen bemerkenswerten Unterschied zwischen gröfserer u. kleinerer Kugelhälfte erkennen, insofern, als erstere firnisartig glatt, die andere matt auf der Oberfläche ist. Vf. kommt zu dem Resultate, dafs in vorliegenden Gebilden sicherlich vulkanische Bomben vorliegen, und auf Grund einer eingehenden, durch reichliche Litteraturbelege erweiterten Diskussion zu der Überzeugung, dafs dieselben, als sie ausgeschleudert wurden, noch aus glutflüssiger Lava bestanden, sich also, dem Attraktionsgesetze folgend, zu mehr oder weniger vollkommenen Kugeln ballen konnten.

War die Lavamasse derselben noch reich an Gasen, so konnten „durch Expansion der letzteren Hohlkugeln erzeugt werden". Durch den Widerstand bei ihrem Wege durch die Luft erlitten sie aber die charakteristische Umformung und Oberflächenskulpturen (Wülste, Grübchen und Narben, Streifen und Furchen). Ähnliche Oberflächenerscheinungen werden ja auch, wenn auch gewöhnlich nicht in der Regelmäfsigkeit, bei den Meteoriten beobachtet. Die in Sand fahrenden Mausergewehrkugeln nehmen, wie Vf. mitteilt, eine recht ähnliche Form an. Übrigens ist wohl anzunehmen, dafs sicherlich nicht alle im australischen Alluvium verbreiteten Obsidianbomben diese gleich charakteristische Form haben, und wohl nur jene durch die auffällige Gestaltung sich auszeichnenden Exemplare gesammelt sein werden. (Z. Dtsch. geol. Ges. 1893. **45**. 299—319.) SAUER.

F. Hornung, *Beitrag zur Kenntnis der Ostharzer Eruptivgesteine.* Auf Sekt. Stolberg der preufsischen Karte 1 : 25000 fand Vf. unweit Eichenforst, Unter-Försterei, ein hellgraubraunes bis gelbbraunes, meist dunkelrot, bisweilen grauviolett gefärbtes, hartes, dichtes Gestein, das mit steinmarkerfüllten Blasenräumen durchsetzt ist, im mikroskopischen Bilde gebuchtete lappige Quarze, sowie Durchschnitte eines veränderten, als Enstatit vermuteten Minerales, endlich vereinzelte Apatite erkennen läfst. Die Grundmasse scheint der Beschreibung zufolge die charakteristisch allotriomorphkörnige Beschaffenheit intensivst umgewandelter Gesteine aus der Porphyrgruppe zu besitzen. Vf. läfst die generische Bestimmung zunächst noch fraglich und nennt das Gestein vorbehaltlich Eichenforstporphyr. — Eine SiO_2-Bestimmung wäre erwünscht gewesen. (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 373—78,) SAUER.

F. Becke, *Petrographische Studien am Tonalit des Rieserferner.* Südlich vom wasserscheidenden Hauptkamme der Hohen Tauern erhebt sich das krystalline Gebirge der Zentralkette zwischen dem Tauferer Boden und Deffregen Thal im Osten in der Rieserferner Gruppe zu bedeutenden Höhen. Aus den krystallinen Schiefern sind hier durch Denudation zwei Kerne von Eruptivmassen bloßgelegt, welche als besonders schöne Beispiele von Intrusionen grobkörniger Tiefengesteine angesehen werden können. Die Hauptmasse, der Reinwaldkern, ist typischer Tonalit, d. h. Quarz-

diorit, der die Schiefer südlich von diesem durchbrechende, bis 1200 m mächtige Zinsnock ist jedenfalls nur eine Dependenz von ersterem und Quarzglimmerdiorit.

Das in den zentralen Teilen sehr gleichmäßige Gestein des Reinwaldkerns ist hell gefärbt, mittelkörnig und erkennbar zusammengesetzt aus schneeweißem Feldspat (Plagioklas), dicken Biotitkrystallen, schwarzen Hornblendesäulchen und Quarz, basischere Ausscheidungen in Gestalt dunkler gefärbter, rundlicher Massen sind nicht selten. Nach dem Rande hin wird das Gestein feinkörniger und anscheinend saurer, indem gleichzeitig ein porphyrischer Habitus durch Hervortreten einzelner Plagioklase, Biotite und Hornblenden erzeugt wird. Wie andere Tiefengesteine, wird auch der Reinwaldkern von zahlreichen Gangbildungen durchsetzt, unter denen besonders Aplite u. Pegmatite in die Augen fallen, Bruchstücke des Nebengesteines bilden Einschlüsse. Die Intrusionen in der Schieferhülle, mehr oder weniger mächtige Lagergänge bildend, weichen von der tonalitischen Zus. ab, sind mehr granitisch und werden als Randgranitit bezeichnet, zur Unterscheidung von dem feinkörnigen Randtonalit. Aplitähnlichen Randgranit nennt Vf. ein aplitartiges, viel Plagioklas, dazu Muscovit führendes Ganggestein, welches sich im Randgebiete vorfindet. (Wäre hierfür Tonalitaplit nicht kürzer und bezeichnender? Ref.) Für die Dichten der Hauptbestandmassen des Massives wurden folgende Werte gefunden: Basische (dioritische) Schlieren des Kerntonalits 2,917; Normaltonalit 2,79; kleinkörniger Randtonalit 2,731; Quarzglimmerdiorit (Zinsnock) 2,688; porphyrartiger Randgranitit 2,665; aplitartiger Randgranit (Tonalitaplit) 2,626.

In vorliegender Arbeit bringt Vf. eine neue und sehr beachtenswerte Methode zur Unterscheidung der gemeinsten farblosen Gemenge, nämlich des Orthoklas vom Quarz und von den Plagioklasen und dieser untereinander zur Anwendung, die auf die Verwendung der Lichtbrechungsunterschiede als diagnostisches Hilfsmittel, welches bis zu gewissem Grade zwar gewiß von manchem Mikroskopiker schon angewandt wurde, jedenfalls aber nicht in der systematischen und ausgiebigen Weise, wie sie vorschlägt. Der Brechungsexponent für Orthoklas steht weit unter jenen für Quarz u. die Plagioklase, unter letzteren sind wiederum Albit u. Oligoklas schwächer, Andesin Labrador, Anorthit stärker lichtbrechend als Quarz. Um nun kleine Unterschiede in der Lichtbrechung zu erkennen, kann man sich entweder starker Abblendung bei zentraler Beleuchtung oder schiefer Beleuchtung bedienen, in ersterem Falle erhält man an der Grenze zweier Durchschnitte auf der Seite des stärker lichtbrechenden Minerales eine schmale und sich allmählich verbreiternde Lichtlinie, wenn man den Tubus hebt, beim Senken dasselbe auf der Seite des schwächer lichtbrechenden Minerales. Die Lichtlinie an der Grenze läßt den betreffenden Durchschnitt heller beleuchtet erscheinen, als den anderen. Es wird angegeben, daß hierdurch, wie auch durch schiefe Beleuchtung (z. B. durch seitliche Verschiebung halbgeöffneter Irisblenden) gelingt, noch Unterschiede von $^1/_{1000}$ im Lichtbrechungsexponenten wahrzunehmen. Man kann diese Beziehungen noch vermehren und verschärfen, wenn man die durch die Doppelbrechung bedingten Unterschiede in Rechnung nimmt. — Über die einzelnen Gemengteile des Tonalits: Plagioklas, Biotit, Quarz, Hornblende, Mikroklin, ist folgendes bemerkenswert.

Plagioklas, in Zwillingen nach dem Albitgesetz mit dem Karlsbadergesetz, meist automorph, zerfällt in einen basischen Kern und eine zonar struierte Hülle. Der Kern ist nicht gleichmäßig, ein stärker lichtbrechendes basisches Gerüst wird von anscheinend saurerer Feldspatsubstanz ausgefüllt; die isomorph geschichtete äußere Zone geht nach außen mehr und mehr in albitreichere Mischung über. Die Auslöschungsschiefe kann zwischen Kern und Hülle um 20° differieren. — *Mikroklin* ist sehr häufig und teils mit, teils ohne die charakteristische Struktur und, wie auch anderwärts, mit den charakteristischen Plagioklasspindeln oder endlich von Quarz mikropegmatitisch durchwachsen. Der *Quarz* oft fleckenweise angereichert u. gran-

gewöhnlich gegen Feldspat, selten gegen Hornblende oder Biotit. *Hornblende*, grün im Dünnschliff, zuweilen mit bräunlichem Kerne; Auslöschungsschiefe c : c = 14°, D. 3,14. — *Biotit*, im Kerntonalit bis 1 cm hohe, horizontal gerippte Säulen bildend, zuweilen von einem feinerschuppigen, wahrscheinlich sekundär gebildeten Biotitrande umgeben. Einige der Krystalle zeigen Vorkommen von schmalen Gleitflächen. Unter den accessorischen Bestandteilen ist bemerkenswert *Granat*, schon mit freiem Auge bemerkbar, zuweilen bis 1,5 cm grofs, um ihn herum ein Kranz von Hornblende, dann ein solcher von Plagioklas; seine Bildung gab also Veranlassung zu zentrischer Struktur. *Orthit*, zuweilen in Zwillingen nach (100), fast immer mit einem Saum von Epidot umgeben, ersterer mit Auslöschungsschiefe von ca = 50°, letzterer dann mit ca = 5°. Sonst noch Apatit, Zirkon, spärliche Erze (Ilmenit).

Was die Ausscheidungsfolge betrifft, so ist evident, dafs dieser eine gewisse Gesetzmäfsigkeit zu Grunde liegt, trotzdem die einzelnen Bildungsperioden in einander übergreifen; mit Granat begannen die gröberen Ausscheidungen, dann folgte Biotit, Hornblende, Plagioklas, während Quarz und Mikroklin, sich fast deckend, den Schlufs bilden.

Als sekundäre Mineralien sind anzusehen: Epidot, Zoisit, Muscovit, Oligoklasalbit, Calcit. Zoisit findet sich besonders in den basischen Kernen der Feldspäte, u. zwar von Muscovit begleitet. Auch gewisse, die Feldspäte durchsetzende, oligoklasalbitische Adern werden hierher gerechnet.

Die in der Randzone häufigen *Pegmatite* sind durch Vorherrschen von Mikroklin charakteristisch, dazu kommen Albit, Quarz, Muscovit in grofsen Tafeln, selten Biotit, Granat, Turmalin.

Diese Randpegmatite zeigen häufig Pressungen und bilden zuweilen geradezu Pegmatitgneifse. An gewissen Randstellen des Massives treten häufiger als anderwärts gneifsartige Einschlüsse auf, die zwar accessorisch, wie der Tonalit, Zoisit und Orthit führen, sonst aber, so mit bezug auf gröfsere Menge von Mikroklin, das Fehlen der Zonenstruktur in den Plagioklasen und eine ausgeprägte Kataklasstruktur, von dem umgebenden Eruptivgestein sich unterscheiden und daher als „Gneifseinschlüsse" gedeutet werden.

In einer Entfernung von 11 km vom Massiv treten bei St. Johann im Iselthale mächtige Tonalitgänge im Quarzglimmerschiefer zu Tage. Das Gestein in der Mitte dieser Gänge gleicht dem kleinkörnigen Randtonalit, führt die gleichen fafsförmigen, grofsen Biotitkrystalle, zonare Plagioklase, Granat mit zahlreichen Einschlüssen etc., so dafs kein Zweifel sein kann, dafs hier nahezu gleiches Gesteinsmagma vorliegt, welches nur seiner geringeren Mächtigkeit entsprechend porphyrischer entwickelt ist. Gegen das Saalband stellt sich geradezu Granophyrstruktur ein. (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 379—430.) SAUER.

A. Rosiwal, *Beiträge zur geologischen Kenntnis des östlichen Afrikas. Über die Gesteine aus dem Gebiete zwischen Usambara und dem Stefanie-See.* Das Material rührt von der bekannten Expedition HÖHNEL's und RAGAZZI's nach Süd-Abessynien und Ostafrika her. Vf. vermochte zu unterscheiden und zu beschreiben: Granit mit Mikroklin, Granitgneifse, Zweiglimmergneifse, Amphibolgneifse, Amphibolgranulite, Hypersthen führende Gneifse, normalen Oligoklas- und Hypersthengranulit, Amphibolite und Granatamphibolit, Hypersthen-Augit-Amphibolit, Amphibol-Epidotschiefer und Anorthit-Dioritschiefer.

Jüngere Eruptivgesteine: Quarztrachyt (zwischen Rudolf- u. Stefaniesee), Obsidiane am Leikipiaabfall, Felsoliparite, phonolithische Trachyte, Hyalotrachyt, Pantellerit, Trachyttuffe in grofser Verbreitung, Pechsteinbreccie.

Normale Phonolithe, Hornblende und Anorthoklas führende Phonolite, Andesite u. Basalte (auch sogen. Quarzbasalt), vielfach olivinführend u. vorwiegend Feldspat-

basalt, vitrophyrische Basaltlava (Telekivulkan am Südende des Rudolfsees). Basanit, Nephelinit und Limburgit (Kenia) sind weniger vertreten. Dazu gelangte noch eine Anzahl von Sedimenten, wie tertiärer Sandstein, rote Erde (? Laterit) u. Diatomeenschiefer zur Untersuchung. Die Arbeit enthält aufserdem ein vollständiges Verzeichnis aller von Ostafrika und Abessynien beschriebenen Gesteinsvorkommnisse. (Denkschr. Wien. Ak. Wiss. Math. nat. Kl. **58**. 465—550; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 425—27. Ref. Liebisch.) Sauer.

H. D. Campell und **W. G. Brown**, *Zusammensetzung gewisser mesozoischer Eruptivgesteine von Virginia.* Die das Mesozoicum von Nova Scotia bis Carolina durchsetzenden Eruptivgesteine zeichnen sich durch eine gewisse Einförmigkeit aus, wie sie auch im allgemeinen der Gruppe Diabas-Basalt, zu der dieselben gehören, eigen ist. Die Vff. haben nun in Virginia, New-Jersey u. Pennsylvanien aufserdem Hypersthen führende, in Virginia zugleich Olivin führende Glieder aufgefunden, die hier beschrieben werden. Die reinen Hypersthendiabase sind mittelkörnig, ophitisch. Ihr Plagioklas ist Labradorit (Analyse 1), Zus. des Diallags in Analyse 2. Zus. des Hypersthens Analyse 3. In geringen Mengen ist vorhanden Biotit, grüne Hornblende (? Uralit), Apatit, zuweilen Quarz.

Der Olivin-Hypersthen-Diabas ist grobkörniger und reich an frischem Olivin. Analyse 4 giebt die Zus. des Hypersthen-Diabas von den Twins, Culpeper Cty., Virg., Nr. 5 jene von dem Olivin führenden Hypersthen-Diabas, Eisenbahneinschnitt, Nähe voriger Lokalität, Nr. 6 die Zus. eines gewöhnlichen Diabas von Westrock, New-Haven.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühv.	D.
1.	51,40	30,98	0,22	—	—	13,40	0,45	0,39	2,85	—	2,68
2.	49,66	9,44	0,54	9,05	—	15,89	14,66	0,19	0,55	0,25	3,15
3.	52,26	3,03	0,64	15,16	0,35	5,88	21,96	0,04	0,16	0,08	3,35
4.	51,31	13,64	0,52	8,49	—	12,41	12,73	0,32	1,40	—	3,09
5.	50,88	13,17	1,11	9,66	—	10,19	13,05	0,31	1,17	0,14	3,10
6.	51,78	12,79	3,59	8,25	0,44	10,70	7,63	0,39	2,14	0,63	3,03

Dazu in 6.: TiO_2 = 1,41; P_2O_5 = 0,14. (Bull. geol. soc. Am. **2**. 339—48; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 427. Ref. Mügge.) Sauer.

F. Rutley, *Über einen sphärolithischen und perlitischen Obsidian von Pilas, Jalisco, Mexiko.* Diese genannten Strukturen und dazu Fluidalstruktur in sich vereinigende saure Glas zeigt, dafs die Perlitsprünge letztere Struktur durchsetzen, an den Sphärolithen aber absetzen, während die Fluidalstreifen hindurchgehen (ganz wie in entsprechenden Gesteinen anderer Lokalitäten. Sr.). (Quart. Journ. Geol. soc. **47**. 530—32; Jahrb. f. Mineral. 1892. II. 428. Ref. Behrens.) Sauer.

H. Pfahler, *Über den Meteoriten von Barbotan (24. Juli 1790) und den Meteoriten von l'Aigle (26. April 1803).* 1. Obwohl der Fall von Barbotan (Südfrankreich) seiner Zeit grofses Aufsehen erregte, und Stücke des Meteoriten in fast allen besseren Sammlungen vertreten sind, fehlte bisher eine genauere Unters. des Steines. Berichte über die den Fall begleitenden Erscheinungen geben an, dafs der Meteorit in zahlreiche Stücke unter dem gewöhnlichen donnerähnlichen Getöse zersprungen war, von denen einige bis 30 Pfund wogen. Auf Schlifflächen zeigt der Stein in einer kompakten, gleichmäfsig graugefärbten Grundmasse Körnchen von meist mit Eisenoxydhydrathof umgebenem, metallischem Eisen, ferner bis 3 mm im Durchmesser haltende, wie die mikroskopische Unters. ergiebt, aus Bronzit oder Olivin oder einem Gemenge beider bestehende Chondren, endlich winzige Körnchen von Magnetkies. Die dichte Grundmasse besteht aus den gleichen Mineralien, der Bronzit ist hierin von unregelmäfsiger Begrenzung. Die Chondren besitzen eine ziemlich wechselnde Struktur,

besonders sind es die des Bronzites, der in verschiedensten Ausbildungen als feinkörnige Masse oder in grobblätterigen Krystallen in regelloser oder radialstrahliger Anordnung sich darbietet und häufig gegen den Rand hin Einschlüsse von Magnetkies führt. Ähnlich tritt der Olivin auf, dort sind reine Olivinchondren selten, häufiger gemischte und hier besonders solche, welche Olivinkörner in einer feinerkörnigen Masse von Bronzit aufweisen. Metallisches Eisen bildet meist die Einhüllung der Chondren.

Meteorit von l'Aigle. Der Meteoritenfall von l'Aigle (Orne, Normandie) gehört zu den bedeutendsten Steinfällen, denn die Zahl der Steine, deren gröfster 8,065 Pfund wog, wird auf 2—3000 geschätzt. Die von Steinen überstreute Fläche bildete eine Ellipse mit $2^1/_2$ französischen Meilen langer Axe, mit 20 Orten, nach denen allen der Steinfall benannt wurde. Für die Anerkennung des siderischen Ursprunges der Meteoriten war das Naturereignis von l'Aigle von gröfster Bedeutung, da es in eine Zeit fiel, in welcher die Meinungsverschiedenheiten über den Ursprung der Meteoriten am gröfsten waren. Nach einer im Jahre 1872 von BAUMHAUER ausgeführten Analyse des in HCl l. und unl. Silikates berechnet sich die Zus. des Meteoriten auf 8% Nickeleisen, 1,8 Schwefeleisen, 0,6 Chromeisen, 45,3 Olivin, 44,3 Pyroxen (Bronzit), D. 3,58—3,62. Die Zus. ist also eine ähnliche, wie beim Barbotaner Meteorit, auch stimmt die sonstige Struktur und besonders jene der Chondren mit diesem überein, hinzuzufügen wäre, dafs im Bronzit hier metallisches Eisen und umgekehrt, in gröfseren Partien des letzteren kleine Olivinkörnchen beobachtet werden. Eisen wie Magnetkies bilden in beiden Vorkommnissen dentritische Formen, Lückenbüfser, als zuletzt ausgeschiedene Bestandteile. (TSCHERMACK's Mitt. **13**. 353—72. Wien. Petr. Inst. Juli.) SAUER.

Analytische Chemie.

S. Rideal und **H. J. Bult**, *Die Anwendung von Natriumsuperoxyd zur Wasseranalyse.* Wenn man unreines W. mit Natriumsuperoxyd im Überschufs behandelt, wird von dem Albuminoidammoniak weniger in Freiheit gesetzt, als bei Behandlung mit alkal. Permanganatlsg. Der vom Natriumsuperoxyd nicht als NH_3 abgespaltene Stickstoff wird bei nachfolgender Erhitzung mit alkal. Permanganatlsg. übergetrieben, und die Summe der NH_3-Mengen in beiden Destillaten ist gleich dem bei direkter Behandlung mit alkal. Permanganatlsg. erhaltenen NH_3. Ein konstantes Verhältnis zwischen dem durch Natriumsuperoxyd und Permanganat in Freiheit gesetzten NH_3 zeigt sich bei verschiedenen Wässern nicht. Die Vff. glauben, dafs eine systematische Behandlung verschiedener Wässer mit beiden Reagenzien gestatten wird, über die Natur der auf dem einen oder dem anderen Wege oxydierten Stickstoffverbb. Aufschlufs zu gewinnen. — Wasser, welches vorher mit Natriumsuperoxyd behandelt worden war, scheint an Permanganat den Rest des Albuminoidammoniaks leichter abzugeben. (British Association. Section B. Nottingham Meeting 1893; Chem. News **68**. 190 bis 191. 20/10.) BODLÄNDER.

Charles A. Kohn, *Die Anwendung der Elektrolyse in der qualitativen Analyse. Antimon* wird noch in einer Verdünnung von 1 Teil in $1^1/_2$ Millionen Teilen mittels Elektrolyse der Schwefelkaliumlsg. des Sulfids durch einen Strom von 1,5—2 ccm Knallgas in der Minute nachgewiesen. Das Metall auf der Platinkathode wird in h. HCl gel. u. durch H_2S Schwefelantimon gefällt. *Quecksilber* schlägt man auf einer Spirale aus Platindraht aus einer Lsg. in HNO_3 durch einen Strom von 4—5 ccm Knallgas nieder. Man erhitzt nach der Elektrolyse die Spirale in einem Reagensrohr, wobei sich das Hg in kleinen Kügelchen in dem oberen Teil des Rohres absetzt. Bringt man ein Körnchen Jod in das Glas, so bildet sich rotes Jodid. 0,0001 g Queck-

silber in 150 ccm Lsg. lassen sich hierdurch nachweisen. *Blei* wird aus einer Lsg. in HNO_3 als PbO_2 an der Anode oder aus einer Lsg. in Ammoniumoxalat metallisch an der Kathode niedergeschlagen und ist im ersteren Falle frei von Hg, Cu, Cd, As, Sb und Fe. *Kupfer* wird aus salpetersaurer, *Kadmium* aus der Lsg. in Cyankalium ausgeschieden. — Organische Substanzen müssen vor der Elektrolyse durch HCl u. Kaliumchlorat oxydiert, und die Metalle als Sulfide durch H_2S abgeschieden werden. Im *Harn* lassen sich aber Metalle durch direkte Elektrolyse in kleinen Mengen nachweisen; Blei wird nicht als Superoxyd ausgeschieden, sondern als Metall auf Zusatz von Ammoniumoxalat. (British Association. Section B. Nottingham Meeting 1893; Chem. News **68**. 188—90. 20/10.) BODLÄNDER.

A. Classen, *Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse.* Vf. wendet sich gegen die neueste Kritik seiner analytischen, elektrolytischen Methoden durch RÜDORFF (S. 622) und weist wiederholt darauf hin, dafs die ungünstigen Resultate, welche dieser nach seinen Methoden erhalten hat, auf Nichtbeachtung wesentlicher Faktoren zurückzuführen sind, wie Stromstärke, Stromdichte etc., die keineswegs, wie RÜDORFF anzunehmen scheine, nebensächliche Dinge seien. Bei genauer Einhaltung der vom Vf. gegebenen Vorschriften seien die Methoden zuverlässig und leicht ausführbar. (Z. anorg. Ch. **5**. 231—36. 11/10. 13/8. Norderney.) MUHLERT.

H. A. Hooper, *Eine neue Methode zur raschen Bestimmung des Schwefels in Stahl, Gufseisen etc.* Der wie gewöhnlich durch Behandlung der Probe mit HCl entwickelte H_2S wird in Natronlauge aufgefangen, und diese wird mit einer Bleinitratlsg. titriert, bis ein Tropfen keine weitere Braunfärbung der Lsg. hervorruft. Die Endreaktion ist sehr scharf, die Bleilsg. verändert den Titer bei der Aufbewahrung nicht, und die Titration ist in kurzer Zeit beendet. Man stellt die Lsg. durch Auflösung von 3,2265 g reinem Blei in einem möglichst geringen Überschufs von HNO_3 und Auffüllen zum Liter her; 1 ccm entspricht 0,0005 g Schwefel. (Chem. News **68**. 191. 20/10. Newcastle-on-Tyne.) BODLÄNDER.

A. Nicolle, *Über die Bestimmung des Gesamtbroms im Harn.* Man verascht vorsichtig 50 ccm des Harnes mit ca. 2 g Kaliumhydrat bei Rotglut, nimmt die Asche in sd. W. auf und filtriert. Das Filtrat bringt man auf 40 ccm, fügt 10 ccm reine Schwefelsäure und 20 g Kaliumdichromat hinzu und erhitzt das Ganze in einer Retorte, indem man das Destillat gut kühlt und in einer 4%igen Jodkaliumlsg. auffängt. Die Verwendung von Korken ist hierbei unstatthaft; die zu verwendenden Kautschukverschlüsse müssen mit Alkali behufs Entfernung des überschüssigen Schwefels ausgekocht sein. Das freigemachte Jod wird mit Hyposulfit, wie gewöhnlich, zurücktitriert. Um bei der Veraschung des Harns die Reduktion der Schwefelverbb. zu Sulfiden zu vermeiden, wodurch bei der Dest. H_2S entstehen und dieses das Resultat stören könnte, mufs man entweder vor der Veraschung die Sulfate durch Chlorbarium entfernen, oder man zerstört in der Asche durch Kochen mit ein wenig Oxalsäure die Sulfide.

Will man die Jodide im Harn bestimmen, so destilliert man die wss. Lsg. der Asche, nachdem sie mit H_2SO_4 gerade neutral gemacht ist, mit Kaliumdichromat; der Rückstand kann nach Ansäuern mit H_2SO_4 zur Brombestimmung benutzt werden. Das Verf. des Vfs. schliefst sich also eng an dasjenige von DÉCHAU an. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 298—301.) PROSKAUER.

G. Griggi, *Schneller Nachweis von Eisen im käuflichen Kupfersulfat.* Wenn man eine wss. Lsg. des Salzes (1 : 5) mit einer äth. Lsg. von Salicylsäure (1 : 10) überschichtet, so tritt bei Ggw. von Eisen an der Berührungsfläche die bekannte violette Färbung auf. (Boll. Chim. Farm. **32**. 549; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 275.) ARENDT.

A. Zega, *Zur kolorimetrischen Bestimmung des Eisens.* In *Wässern* führt man das Fe in Ferrisalz über, fügt dann zu 100 ccm W. 1 ccm HNO_3 (D. 1,35—1,40), schüttelt durch und giebt 5 ccm einer 5%igen KCNS-Lsg. hinzu. Ganz analog werden dann 100 ccm destilliertes W. behandelt u. zu dieser Probe aus einer Bürette so lange unter Umrühren Ferrisalzlsg. (1 ccm = 0,01 mg Fe) zugefügt, bis beide Proben denselben Farbenton zeigen. Auf diese Weise kann man noch 0,01 g Fe pro 100 ccm W. scharf bestimmen. Die Farbentöne treten rasch in ihrer ganzen Intensität auf, ohne nachzudunkeln. — Tritt eine zu intensive Färbung bei der Probe auf, so giebt man in den Glasstöpselcylinder zunächst 25 ccm destilliertes W., dann nach einander wie oben 1 ccm HNO_3 und 5 ccm der KCNS-Lsg. und läfst aus einer Bürette von dem zu untersuchenden W. so lange zufliefsen, bis ein sich zur Einstellung eignender Farbenton erreicht ist. Man füllt dann auf 100 ccm mit destilliertem W. auf und stellt den Fe-Gehalt wie oben fest. (Chem.-Ztg. **17**. 1564—65. Belgrad. Serb. Staatslaboratorium.) HEFELMANN.

G. Griggi, *Rosanilinchlorhydrat als Reagens zum Nachweis von Mineralsäuren im Essig.* In einer flachen Porzellanschale verteilt man 1 ccm des zu untersuchenden Essigs und läfst zu demselben einen Tropfen einer alkoholischen Lsg. von Rosanilinchlorhydrat (Fuchsin, 25 g in 100 ccm 90%ig. Alkohol). Ist der Essig rein, so wird die rotviolette Farbe des Fuchsins, nach Mischung der beiden Fll. nicht verändert, sie scheint vielmehr an Intensität zu gewinnen. Bei Anwesenheit von Mineralsäuren dagegen färbt sich auch bei kleinen Mengen (1%) die Mischung schmutzig gelb; die charakteristische Farbe des Fuchsins erscheint wieder nach Neutralisation mit einem Alkali. (Chem.-Ztg. **17**. Rep. 276.) ARENDT.

Fr. J. Herz, *Formeln für die genaue Berechnung der Milchfälschung.* Die Formeln lauten:

$$1.\quad w = \frac{100(r_1 - r_2)}{r_2}, \qquad 2.\quad v = \frac{100(r_1 - r_2)}{r_2}, \qquad 3.\quad \varphi = f_1 - f_2 + \frac{f_2(f_1 - f_2)}{100}$$

$$4.\quad \varphi = f_1 - \frac{\left[100 - \frac{(Mf_1 - 100f_2)}{M}\right] \cdot \left[f_1 - \frac{(Mf_1 - 100f_1)}{M}\right]}{100}$$

w ist das in 100 Tln. gewässerter Milch enthaltene zugesetzte W., v das zu 100 Tln. reiner Milch zugefügte W., φ das von 100 Tln. reiner Milch durch Entrahmung hinweggenommene Fett. Formel 3 dient für einfache Entrahmung, Formel 4 für gleichzeitige Entrahmung und Wässerung. r ist die fettfreie Trockensubstanz der Milch. $M = 100 - w$ die in 100 Tln. gewässerter Milch enthaltene Menge ursprünglich ungewässerter Milch, 1 = Stallprobenmilch, z. B. f_1 der Fettgehalt der Stallprobenmilch, 2 = verdächtige Milch, z. B. r_2 die prozentische fettfreie Trockenmasse der zu begutachtenden Milch. (Chem.-Ztg. 1893. Nr. 47. 1893; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 99—100.) PROSKAUER.

P. Woltering, *Pepsin.* Zur Unters. von Pepsin bestimmt Vf. die Asche und speziell die darin enthaltenen schweren Metalle. Zur Bestimmung der verdauenden Kraft benutzt Vf. eine 0,2%ige Salzs. Von den untersuchten Proben lösten 0,004 g 10 g Eiweifs innerhalb 6 Stdn. auf. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 292—93.) MUHLERT.

Arthur Bornträger, *Zur polarimetrischen Untersuchung von Mosten und Süfsweinen.* Da es wünschenswert ist, über die Zus. des Zuckers der Moste und Süfsweine genauere Angaben zu erhalten, so wäre es gut, wenn die Angaben über das optische Verhalten von Mosten u. Süfsweinen sicherer Herkunft nicht nur Richtung und Winkel der Drehung, sondern auch Rohrlänge, Lichtquelle, Apparat und Be-

obachtungstemperatur mitgeteilt würden. Letzteres ist wichtig, weil die Drehung der Lävulose stark von der Temperatur beeinflufst wird. (Z. angew. Ch. 1893. 15/10. Portici.) Bodländer.

Fr. J. Herz, *Kaliumdichromat als Konservierungsmittel für Milch zum Zwecke der Analyse* (cfr. **92**. II. 944). Vf. hat bei seinen Versuchen recht befriedigende Resultate erhalten. Eine Unannehmlichkeit liegt aber vorerst nur darin, dafs die Ätherfettbstg. (bei dem Soxhlet'schen Verf.) trotz Seifenlsg. und Handschleuder in den meisten Fällen recht schwierig ausscheidet und lange Zeit trübe bleibt, was natürlich auch das Resultat ungenauer macht. Die Proben hatten nach längerem Aufbewahren einen etwas fauligen Geruch. Vf. hat ferner an einigen Proben versucht, ob noch eine Berechnung der fettfreien Trockensubstanz bei der Chromatmilch möglich sei, und hat auch in diesem Falle brauchbare Resultate erhalten, hält aber die wenigen Verss., die er angestellt hat, noch nicht für zureichend, um ein endgültiges Urteil zu fällen. (Mittlg. milchw. Ver. in Allgäu **4**. 5; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. **8**. 102.) Proskauer.

Eugen Dieterich, *Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode*. Vf. hält den von Benedikt (**92**. II. 636) verlangten Jodüberschufs nicht nur für unnötig, sondern auch für nachteilig. Er bringt 3—4 g des zu untersuchenden Öles in ein 10 ccm fassendes Arzneigläschen mit breitem Rand u. läfst, nachdem man das Gewicht des Gläschens mit Inhalt festgestellt hat, von den nicht trocknenden Ölen 7—8 Tropfen (0,3 g) von den trocknenden 5—6 Tropfen (ca. 0,2 g) in eine 500—700 ccm fassende Flasche mit sehr gut geschliffenem Glasstopfen fallen. Durch Zurückwägen des Gläschens stellt man das Gewicht des Öles fest. Bei festen Fetten verfährt man in analoger Weise. Das Öl oder Fett l. man in 200 ccm Chlf., setzt bei nicht trocknenden Ölen 30 ccm Jodlsg., von welcher 20 ccm 30—36 ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlsg. entsprechen, hinzu u. stellt 24 Stunden wohlverschlossen bei Seite. Aufserdem bringt man noch je 20 ccm Jodlsg. in zwei Glasstöpselflaschen, die gleichfalls 500—700 ccm fassen, setzt je 20 ccm Chlf. hinzu und titriert die eine, nachdem man 20 ccm Jodkaliumlsg. (1 : 10) und 200 ccm W. hinzugesetzt hat, sofort, während man die andere für 24 Stunden gut verschlossen bei Seite stellt. Die Jodchloroform- und die Jodöl- oder Jodfett-Chloroformmischung schwenkt man während ihres 24-stünd. Stehens einige Male um; nach Ablauf dieser Zeit setzt man je 20 ccm Jodkaliumlsg. und 200 ccm W. hinzu und titriert den Jodüberschufs mit $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlsg. zurück. Die Jodzahl berechnet man aus der verbrauchten Titerlsg. nach der früher (**93**. I. 325) von Vf. angegebenen Weise.

Die von Welmans angegebene Jodlsg. (in Ä. und Essigsäure oder in Essigäther und Essigsäure, **93**. I. 960), sowie die Gantter'sche Jodlsg. in CCl_4 (S. 804 u. 805) arbeiten nicht besser, wie die von Hübl selbst angewandte Lsg. Die Welmans'sche Vorschrift lieferte sogar unbefriedigende Resultate; noch viel weniger brauchbar waren die nach dem Gantter'schen Verf. erhaltenen Werte. (Helfenberger Annalen 1892. [1893.] 3—11.) Proskauer.

Eugen Dieterich, *Acidum oleinicum crudum*. 35 Proben von Ölsäure lieferten eine Säurezahl von 166,6—196,0, eine Jodzahl von 65,03—86,18 und enthielten 83 bis 98,7% Ölsäure. Die sechs Ölsäureproben, welche niedrige Werte lieferten, mufsten einen hohen Gehalt an Stearinsäure und Palmitinsäure wahrscheinlich. Eine chemisch reine, aus Olivenöl vom Vf. hergestellte Ölsäure ergab als Jodzahlen 89,8 und 90,0, welche mit der theoretischen Berechnung übereinstimmen. Man hat in der Jodzahl in Verb. mit der Säurezahl eine Handhabe zur annähernden Feststellung des Gehaltes der technischen Ölsäure an chemisch reiner Ölsäure. Eine technische Ölsäure soll eine zwischen 75—85,0 liegende Jodzahl und mindestens die Säurezahl 175 (90%) liefern. (Helfenberger Annalen 1892. [1893.] 1—3.) Proskauer.

Eugen Dieterich, *Über einige selbstgesammelte Terpentine und Harze.* Auf Grund seiner mit diesen Präparaten angestellten Versuche hält Vf. es für berechtigt, für käufliches, venetianisches Terpentin die Säurezahl 65—75, die Esterzahl 38—50 und die Verseifungszahl 110—125 zu verlangen. Vorzuziehen sind solche Sorten, welche annähernd die Säure 70, Esterzahl 50, Verseifungszahl 120 haben. Die Bestimmung der Jodzahl hat sich auch hier als zwecklos erwiesen. (Helfenberger Annalen 1892. [1893.] 21—24.) PROSKAUER.

Eugen Dieterich, *Über den Wert der Dialyse bei der Beurteilung des Honigs und über „die Chemie des Honigs" von Oscar Hänle.* Vf. erklärt die HÄNLE'sche Methode für „unbrauchbar" und „die Behauptungen HÄNLE's für falsch". Linksdrehende, rechtsdrehende u. mit Stärke oder Rohrzucker gefälschte Honige verhalten sich bei der Dialyse fast vollständig gleich. Die linksdrehenden Bestandteile gehen am schnellsten durch die Membran, infolgedessen werden die rechtsdrehenden Honige zunächst stärker rechtsdrehend, die linksdrehenden zunächst schwächer linksdrehend. Schließlich tritt bei den letzteren auch ein Punkt ein, bei welchem sie rechtsdrehend werden. Fährt man mit der Dialyse weiter fort, so wird die Rechtsdrehung zunächst stärker, nimmt aber schließlich langsam ab. Ebenso verhalten sich die mit Glykose oder Saccharose verfälschten Honige. Setzt man die Dialyse lange genug fort, so resultiert schließlich eine inaktive Flüssigkeit. Dieser Punkt tritt bei den natürlichen Honigen mit Polarisation gewöhnlich später ein, als bei den gefälschten.

Vf. wendet sich alsdann zu einer Widerlegung der SENDELE'sche Angaben (**92**. II. 428) und zu einer Kritik des HÄNLE'schen Buches: „die Chemie des Honigs", unter Heranziehung des AMTHOR'schen Beitrages zur Honigfrage (J. Pharm. Elsaß-Lothringen), welcher letzterer bei Beurteilung des HÄNLE'schen Verfs. zum gleichen Ergebnis kommt, wie FISCHER, MANSFELD und der Vf. (Helfenberger Annalen 1892. [1893.] 61—74.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

R. Ed. Liesegang, *Thiosinamin.* (Vgl. S. 634.) Die mit Thiosinamin fixierten Bilder werden durch Licht und Luft nicht verändert, auch wenn sie nach dem Fixieren nicht sorgfältig ausgewaschen werden. Wenn man eine konz. Lsg. von Chlorsilber in Thiosinamin auf Papier eintrocknen läßt, bleibt dasselbe im Licht farblos. In alkoh. Lsg. l. Thiosinamin mehr Chlorsilber als in wss., und deshalb empfiehlt sich ein kleiner Zusatz von A. zur wss. Lsg. Wird die wss. Lsg. etwas angesäuert, so bleibt sie wasserhell, während sie sich sonst an der Luft schwach gelblich färbt. Chlorsilbergelatinedrucke, die mit Thiosinamin und Goldchlorid getont und fixiert worden sind, zeigen ein starkes Relief. (Phot. Arch. **34**. 273—74. 16/9.) BODLÄNDER.

R. Ed. Liesegang, *Bemerkungen über Tonen und Fixieren.* (Forts. zu S. 636.) Es wurde ohne Erfolg versucht, andere Lösungsmittel für Chlorsilber als Thiosulfat und Thiosinamin zum Fixieren zu verwenden. Geprüft wurden Hypophosphit, Chlorate, Fluornatrium, Rhodanide, Ätzkali mit As_2O_3, Merkuronitrat, Sulfite, NH_3, HBr, HCl, Natriumstibiat, Zinnbromür, Hydroxylaminsulfat, Natriumoxalat, Uranylnitrat und Bleiacetat. (Phot. Arch. **34**. 274—76. 16/9.) BODLÄNDER.

Conrad, *Neue Fixiermittel. Thiosinamin* l. AgCl fast in derselben Zeit, wie $Na_2S_2O_3$. Eine AgCl-Platte fixiert in Thiosinamin in 7, in $Na_2S_2O_3$ in 5 Minuten; eine AgBr-Platte in ersterem in 17, in letzterem in 8 Minuten. — *Thioharnstoff* ist in W. etwas leichter l. als Thiosinamin und l. AgCl etwas rascher als dieses. Die Zers. des Ag-Doppelsalzes durch Alkalien tritt etwas schneller ein bei Thioharnstoff,

als bei Thiosinamin. Auch bei letzterem tritt bei Ca-haltigem Waschwasser schwache Bräunung ein, welche man durch Citronensäure- oder Alaunzusatz vermeidet. — *Phenylthioharnstoff* in wss. Lsg. färbt AgCl auch ohne Ggw. von Alkali etwas braun, fixiert nur wenig, in saurer Lsg. noch weniger. — *Ditolylthioharnstoff* ist swl. in W. und l. AgCl nur langsam, jedoch ohne Bräunung auch bei Ggw. von Spuren von Alkali. AgBr löst sich in letztgenannten Verbb. weit schlechter als AgCl. (Phot. Arch. **34**. 289—90.) HEFELMANN.

R. Ed. Liesegang, *Photochemie des Antimons.* Nach SCHÖNBEIN oxydiert sich Sb am Licht rascher als im Dunkeln, und nach GORE nimmt das aus dem Jodid elektrolytisch abgeschiedene Sb am Sonnenlicht eine rötlichbraune Farbe an. S zersetzt SbH_3 unter Einw. des Lichtes, ähnlich auch H_2S, in Sb_2S_3 und H_2S, bezw. H. ROSE machte darauf aufmerksam, daſs Rotspieſsglanzerz durch das Licht eine Zers. und Farbenänderung erleidet, indem O aus dem Sb_2O_3 entweicht. — SbJ_3 existiert in drei Modifikationen: monoklinen, hexagonalen u. rhombischen Krystallen. Monoklines SbJ_3 wird erhalten, indem man eine Lsg. eines beliebigen SbJ_3 in CS_2 der Luft und dem Sonnenlicht aussetzt. Es entsteht nach COOKE ein Gemenge der Oxyjodide; SbOJ u. $Sb_4O_5J_2$ mit J. Wiederholt man den Prozeſs nach Verdampfen des CS_2 mehrfach, so scheidet sich monoklines, gelbes SbJ_3 in Krystallen aus. — Unter Einw. von Luft und Sonnenlicht auf $SbBr_3$ entsteht ein braunes Oxybromid SbOBr. — Alter Kermes enthält nach THÉNARD mehr Sb_2O_3 und weniger Sb_2S_3 infolge Zers. durch Luft und Licht. — Das Doppelsulfür, $2Sb_2S_3.K_2S.3H_2O$, hellrote, durchsichtige Krystalle, bräunt sich am Tageslicht und wird am Sonnenlichte oberflächlich schwarz. — Die meisten Sb-Verbb. zeigen auf Papier keine wertvollen, photochemischen Eigenschaften. $SbBr_3$ verändert sich nicht auf Papier; behandelt man letzteres aber mit Na_2CO_3 und belichtet es dann direkt, so wird $AgNO_3$ an den belichteten Stellen weniger stark reduziert. $SbBr_3$ verhält sich also ähnlich den Sn^{II}-Salzen, ist aber weit weniger empfindlich. (Phot. Arch. **34**. 290—92. Düsseldorf.) HEFELMANN.

Edgar von Boyen, *Beiträge zur Ceresinfabrikation.* (Forts. zu S. 636.) Der Vf. giebt eine eingehende Beschreibung der zur Trennung des Asphalts und Pulvers vom Ceresin verwendeten Pressen und der Art ihrer Benutzung. Das Filtrieren geschieht meist durch Warmfilterpressen, deren Konstruktion mitgeteilt wird. Vor dem Gieſsen rührt man das Ceresin, um demselben eine mehr weiſse Farbe zu geben. Zum Färben der wachsartigen Sorten benutzt man organische Farbstoffe, die unter den Namen Sudan, Lederin etc. in den Handel kommen, billig und lichtbeständig sind. Zur *Untersuchung des Rohstoffs* vermischt man 200 g bei 120° mit 18%, der im Groſsbetriebe für die erste Raffinierung gebräuchlichen Säure, steigert innerhalb 20 Minuten unter beständigem Umrühren die Temperatur auf 160° und hehält diese so lange bei, bis der Asphalt körnig wird, und die M. sich zu trennen beginnt. Darauf läſst man auf 130° abkühlen, schüttelt durch ein feinmaschiges Messingdrahtnetz das Ceresin in eine tarierte Schale, preſst den Asphalt auf dem Netz aus, bis kein Ceresin abtropft, und ermittelt den Asphaltgehalt aus dem Gewicht des Ceresins in der Schale. Gutes Erdwachs giebt 25—30%, schlechtes bis 40% Asphalt und darüber. Über die Qualität des Erdwachses giebt die „25-Kiloprobe" Aufschluſs, bei welcher 25 kg wie im Groſsbetriebe raffiniert, filtriert, gerührt und gegossen werden. Die Bruchflächen aus der Mitte der erkalteten Kuchen geben Aufschluſs über die Qualität des Erdwachses. Beim besten Ceresin sind die Bruchflächen muschlig, die Textur sehr feinporig und gleichmäſsig, der Stoff zäh und hell. Bei dem schlechtesten Ceresin fehlt der muschlige Bruch, die Textur ist sandig bis groſskörnig zerronnen, der Stoff weich und dunkel. Der Schmelpunkt giebt keinen sicheren Aufschluſs über die Qualität des Stoffes; nicht alle Sorten von niedrigem

F. sind schlecht, nicht alle von hohem F. gut. Manche Erdwachssorten neigen zur Streifenbildung, indem von zwei KW-stoffen, die in demselben enthalten sind, der eine beim Rühren eher erstarrt als der andere. Solche Sorten eignen sich nur für die Darstellung heifsgegossener Mischungen, nicht aber für weifses Ceresin, da dieses vor dem Giefsen meist gerührt wird. (Wird fortgesetzt.) Z. angew. Ch. 1893. 581—90. 1/10.) BODLÄNDER.

H. Dicke, *Über Wassergas und dessen Verwendung.* Die App. zur Darst. von Wassergas werden beschrieben; dieselben sind wesentlich einfacher, als früher. Die durchschnittliche Zus. des in der Praxis gewonnenen Wassergases ist: 51% H, 40% CO, 1% CH_4, 3% CO_2, 4% N, und 1 cbm liefert 2621 Cal. Das daneben erzeugte Generatorgas wird in besonderen Brennern zur Darst. von Dampf verbrannt; es enthält 29% CO, 2,5% H, 4% CO_2, 0,3% CH_4, 64,2% N, und 1 cbm liefert 960 Cal. Das Wassergas wird fast immer nur durch eine 10%ige Merkaptanlsg. riechend gemacht, und die Kosten der Odorierung von 1000 cbm betragen 8 Pfg. Verwendung findet das Wassergas zum Kochen, zum Heizen, zum Schweifsen, zum Hart- und Weichlöten, zum Schmelzen von Phosphorbronze und anderer Legierungen und Metalle, zum Ausglühen metallener Gegenstände zum Gasmotorenbetrieb, zum Glasblasen, zur Beleuchtung mit Magnesiakammlicht und mit Auerlicht. Die Kosten des Magnesiakammlichtes betragen für die Kerzenstunde 0,028 Pfg. Das Licht hat 45—50 Kerzen Lichtstärke und einen der Leuchtgasflamme ähnlichen gelblichen Schein. Der früher vorhandene grünliche Schein ist verschwunden, seit man an Stelle der Euböamagnesia dolomitische Magnesia für die Anfertigung der Nadeln verwendet und letztere mit einer Chromverb. imprägniert.

Für die *Verwendung des Wassergases in Auerbrennern* sind neue Lampen konstruiert worden, denen der Cylinder fehlt, wodurch die Haltbarkeit der Auerstrümpfe befördert wird. Die Lampen hatten bei 250 l stündlichem Konsum 65—70 Kerzen während der ersten 500 Brennstunden und nach 800 Stunden noch 50 Kerzen. Die Wärmeentwicklung pro Kerze beträgt:

Leuchtgas.

Zweiloch- und Schnittbrenner	Argandbrenner	SIEMENS Regeneratorbrenner	Auerlicht.
50 Cal.	44 Cal.	23 Cal.	10,6 Cal.

Wassergas.

Magnesiakamm	Auerlicht 60 Kerzen	Auerlicht 140 Kerzen	Elektr. Glühlicht.
13,2 Cal.	10,5 Cal.	6,7 Cal.	3 Cal.

Als Beispiel der Verwendung des Wassergases für Heiz-, Koch- und andere häusliche Zwecke teilt der Vf. die Erfahrungen aus der KAHLBAUM'schen Nervenheilanstalt in Görlitz mit. Die Gefahren, die die Giftigkeit des Wassergases mit sich führt, können durch genaue Kontrolle der Leitungen und Hähne vermieden werden. (Verh. d. 33. Versamml. von Gas- u. Wassersachen. Dresden; Gas **36**. 545—50.) BODLÄNDER.

W. Fahrion, *Über die Oxydation der fetten Öle.* Die fetten Öle erleiden an der Luft langsam eine Veränderung durch Oxydation, welche sich in einer Gewichtszunahme bemerklich macht. Beschleunigt kann dieselbe einmal dadurch werden, dafs man die Öle, wie dies z. B. beim Leinöl geschieht, durch Kochen polymerisiert, oder durch Hinzufügung von Sauerstoffübertrager oder endlich dadurch, dafs man die Öle in sehr feiner Verteilung der Luft darbietet. Letzteres erreichte Vf. dadurch, dafs

er die Öle von Sämischleder aufsaugen liefs. Bei der Bestimmung der Gewichtszunahme ist zu berücksichtigen, dafs Sämischleder unter verschiedenen atmosphärischen Verhältnissen seinen Wassergehalt fortwährend ändert. Ein mit nicht imprägniertem Leder gleichzeitig ausgeführter blinder Versuch giebt darüber Rechenschaft. Die Resultate sind folgende:

	Leder.	Olivenöl.	Sesamöl.	Rüböl.	Cottonöl.	Mohnöl.	Nufsöl.	Leinöl.	Dorschthran.
Jodzahl	—	82,1	110,2	102,4	109,2	135,9	149,2	175,8	171,0
Nach 1 Tag	0	0,2	0,1	0,1	—0,1	0,3	—0,2	0,1	—0,6
„ 2 Tagen	1,0	1,0	1,2	1,1	0,8	2,0	2,0	1,5	1,1
„ 3 „	1,3	1,2	0,9	1,3	1,4	3,2	4,4	2,0	8,1
„ 4 „	0,9	0,9	0,5	1,0	1,2	4,3	7,1	3,8	10,0
„ 5 „	1,4	1,4	1,1	1,8	3,1	7,1	9,7	12,3	**10,9**
„ 6 „	—0,6	—0,4	—0,5	0,5	2,2	7,3	**8,4**	**11,8**	8,0
„ 7 „	1,3	1,1	1,0	2,5	5,0	**9,7**	9,6	13,2	10,4
„ 8 „	0,0	—0,1	0	2,0	4,7	7,0	7,2	10,4	8,0
„ 9 „	0,5	0,5	0,7	2,8	5,7	7,3	7,3	11,3	8,5
„ 10 „	1,8	1,7	2,0	**4,6**	**7,4**	8,0	8,3	11,8	10,1
„ 14 „	—0,5	—0,4	1,1	2,3	2,5	3,3	4,0	7,9	6,8
„ 3 Wochen	1,1	0,7	**4,7**	3,2	1,6	2,7	4,2	8,2	6,3
„ 4 „	3,3	3,5	6,6	6,3	5,2	6,7	8,4	12,6	11,8
„ 6 „	—2,5	—2,5	—0,5	—0,2	—1,4	—0,3	—1,3	4,5	4,3
Maximum	—	0,2	3,6	2,8	5,6	8,4	9,0	12,4	9,5
Nach LIVACHE	—	1,7	2,4	2,9	5,9	6,8	7,9	14,3	6,4
Berechnet	—	5,2	7,0	6,5	6,9	8,4	9,4	11,1	10,8

LIVACHE erhielt seine Zahlen, indem er einige Tropfen Öl auf fein verteiltes Blei fallen liefs und die Gewichtszunahme konstatierte. Die berechnete Zahl ist erhalten durch Multiplikation der Jodzahl mit dem Faktor $^{16}/_{253}$. Diese Zahlen werden von dem Maximum zuweilen überschritten. Es scheint also, dafs zuweilen nicht nur an den Stellen der doppelten Bindung Sauerstoff addiert wird, sondern sich derselbe auch sonst zwischen Kohlenstoff u. Wasserstoff unter Bildung von Hydroxylgruppen einschiebt. Dafs bei einigen Ölen nach Erreichung des Maximums das Gewicht wieder abnimmt, dürfte auf Bildung flüchtiger Oxydationsprodd. zurückzuführen sein. (Chem.-Ztg. **17**. 1453—54. 4/10.) MUHLERT.

C. A. Lobry de Bruyn, *Analyse von mit Mineralöl gemischtem Spermacetöl.* Obwohl die im Spermacetöl enthaltenen höheren A. in W. unl. sind, läfst sich doch zur Prüfung desselben auf Mineralöle die HOLDE'sche Rk. — Verseifen mit alkoh. Kali und Verdünnen mit W. — anwenden. Die höheren A. scheiden sich nämlich aus der Seifenlsg. erst nach längerer Zeit undeutlich krystallinisch aus, während Mineralöle natürlich sofort ausfallen. Im Handel kommen unter dem Namen Spermacetöl sogar Mischungen von Thranen mit Mineralöl vor, mit demselben D. wie jenes. Bei der Analyse dieser Mischungen mufs die Verseifung durch mehrstündiges Kochen mit alkoh. Kali bewirkt werden. Die Seifenlsg. wird dann bekanntlich mit PAe. ausgeschüttelt, der Verdampfungsrückstand zur Entfernung höherer A. mit Essigsäureanhydrid gekocht und dann das beim Erkalten wieder abgeschiedene Öl destilliert. Es zeigte sich nun, dafs dieses Öl immer etwas Essigsäureanhydrid aufgelöst enthält; es mufs daher mit etwas Alkalilsg. geschüttelt werden. Spermacetöl wird angezeigt durch den Gewichtsverlust der in Alkali unl. Öle beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Es wurden analysiert Mischungen enthaltend I. 50% Thran u. 50% Mineralöl, II. 75% Thran u. 25% Mineralöl. Im Oleorefraktometer gab Öl I eine Abweichung

von —2°, II von +3°, während ein Spermacetöl mit 27% höherem A. eine Abweichung von —16° zeigte. (Chem.-Ztg. **17**. 1453. 4/10.) MUHLERT.

Ferdinand Hart, *Über Baumwollstearin und Maisöl.* Die Untersuchungen von Handelsproben ergaben nachstehende Resultate:

	Baumwollstearin	Maisöl (Vf.)	Maisöl (SPULLER)
Farbe und Konsistenz	hellgelb butterartig	Dunkelbraun flüssig	—
D.	0,867 bei 100°	0,9239 bei 15°	—
F.	30—31°	—	—
F. der festen Fettsäuren	45,5—46,5°	25°	—
Freie Fettsäuren, als Ölsäure ber.	0	0,75%	0
HEHNER'sche Zahl	96,3	95,7	94,7
KÖTTSTORFER'sche Zahl	194,6	189,5	188,1—189,2
Säurezahl der Fettsäuren	—	—	198,4
HÜBL'sche Jodzahl	93,6	117,0	119,4—119,9
Jodzahl der Fettsäuren	—	—	125
Unverseifbare Stoffe	0,56%	1,55%	1,35%
Temperaturerhöhung nach MAUMENÉ	48°	60,5°	56,0°
Reaktion mit konz. H_2SO_4	Dunkelpurpurrot	Prachtvoll dunkelrot	—
Reaktion mit BECCHI's Reagens	Tiefschwarz	wenig geschwärzt	—
Reaktion mit WELMANS' Reagens	Dunkelgrün auf Zusatz von NH_3 blau	Dunkelgrün auf Zusatz von NH_3 blau	—

Baumwollstearin wird zur Verfälschung von Margarine und Schweineschmalz vielfach benutzt. — Das Unverseifbare des Maisöles besteht vorwiegend aus Phytosterin. (Chem.-Ztg. **17**. 1522.) HEFELMANN.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von alkylsubstituierten alkaliechten Farbstoffsulfosäuren der Triphenylmethanreihe.* Durch Kondensation von Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit Dibenzyl-m-sulfanilsäure entstehen Leukosulfosäuren, welche bei der Oxydation wertvolle, alkaliechte, violettblaue Säurefarbstoffe liefern. Man kann die Leukoverbindungen auch vor der Oxydation weiter sulfurieren und erhält aus diesen Polysulfosäuren dann Farbstoffe, welche wahrscheinlich mit den aus Dibenzylanilintrisulfosäure dargestellten und im Hauptpatent beschriebenen identisch sind. Die Kondensation mit den Hydrolen erfolgt am besten in essigsaurer Lsg. beim Erwärmen auf dem Wasserbad; die Oxydation geschieht ebenfalls in essigsaurer Lsg. bei etwa 30° mittels Bleisuperoxyd. Die höher sulfurierten Prodd. können in der Weise hergestellt werden, daſs man die Leukosulfosäuren mit 20%ig. rauchender Schwefelsäure behandelt und dann oxydiert, oder daſs man die fertigen Farbstoffe weiter sulfuriert. Die Prodd. zeichnen sich durch auſserordentliche Alkaliechtheit aus. (Patentbl. **14**. 626. DRP. 68 865. 18/5. 92. — Zus.-Pat. zu 68 291. 14/10. 91.; C. **93**. II. 405.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung des α-Nitroanthra- und -flavopurpurins.* Die α-Nitroverbb. des Anthra- und Flavopurpurins lassen sich nach dem Verf. des Hauptpatentes aus den Benzoylverbb. der

genannten Oxyanthrachinone durch Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei einer Temperatur von 30—35° darstellen. Die zunächst entstehenden benzoylierten Nitroverbb. werden durch konz. Schwefelsäure bei 100° oder durch Kochen mit verd. Natronlauge verseift. In Eg. und A. können die Produkte in kleinen Krystallen erhalten werden. Das α-Nitroflavopurpurin färbt gelber, das α-Nitroalizarin röter als das α-Nitroanthrapurpurin. Die Kalk-, Thonerde- und Chromlacke sind saure Salze und zeigen rote, rotorange und bränlichrote Nuancen. (Patentbl. **14**. 1000. DRP 70515. 19/7. 92.; Zus.-Pat. zu 66811. 5/3. 92. — C. **93**. I. 1103.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von m-Cyantetramethyldiamidotriphenylcarbinol.* Das Kondensationsprodukt aus m-Cyanbenzaldehyd u. Dimethylanilin liefert bei der Oxydation einen wertvollen grünen Farbstoff der Triphenylmethanreihe. Der Farbstoff löst sich leicht in h. Wasser mit grüner Farbe und zieht auf die Faser mit derselben Nuance auf, wie die aus gechlorten Benzaldehyden gewonnenen analogen Triphenylmethanfarbstoffe. Der m-Cyanbenzaldehyd wird entweder nach dem Verf. von REINGLASS oder aus m-Amidobenzaldehyd vermittels Kupfercyanür dargestellt. Zur Kondensation dient Chlorzink. (Patentbl. **14**. 1000. DRP. 70537. 7/12. 92.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung basischer, säureechter Azofarbstoffe aus Diazobenzyldialkylaminen.* Durch Kombination der Diazoverb. des Dialkyl-p-amidobenzylamins mit Phenolen, Aminen und deren Substitutionsprodukten entstehen basische Farbstoffe, deren Salze in W. ll. sind, ohne die Säureempfindlichkeit der analogen Körper, z. B. des Methylorange, zu besitzen. Man erhält das Dialkylamidobenzylamin entweder durch Reduktion des aus Nitrobenzylchlorid u. Dimethylamin dargestellten Nitroproduktes oder durch Nitrierung des Kondensationsproduktes aus Benzylchlorid und Dimethylamin. Die Nuancen des mit Naphtol, Phenylendiamin, Dioxynaphtalin und Naphtylaminen hergestellten Farbstoffes sind gelb bis dunkelbraun und eignen sich besonders für tannierte Baumwolle. (Patentbl. **14**. 1001. DRP. 70678. 18/11. 92.)

M. Lehmann, Wittenberge, *Gewinnung eines braunen Farbstoffes aus der Schale der Queenslandbohne.* Durch Behandlung der Schale der Queenslandbohne mit Natronlauge von 25° Bé. läfst sich der darin enthaltene braune Farbstoff auslaugen. Aus der erhaltenen braunen bis braunvioletten Lsg. läfst sich durch Säure ein brauner, flockiger Nd. ausscheiden; derselbe ist in W. unl.; die l. Alkalisalze lassen sich durch Kochsalz abscheiden. Der Farbstoff findet in der Garn- u. Zeugfärberei Verwendung. (Patentbl. **14**. 1001. DRP. 70682. 4/12. 92.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung alkaliechter Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin.* Wertvolle Azofarbstoffe erhält man, wenn man die aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin mit Diazoverbb. entstehenden Farbstoffe sulfuriert. Die als Ausgangsprodukte hier in Betracht kommenden Azofarbstoffe werden in der üblichen Weise dargestellt; die Sulfurierung geschieht unter Verwendung von monohydratischer Schwefelsäure. Als besonders wichtig haben sich die aus den Diazoverbb. der m- und p-Amidobenzolsulfosäure gewonnenen Produkte erwiesen, von denen ersteres mehr gelblich fuchsinrote, letzteres mehr bläulich fuchsinrote Nuancen auf gewöhnlicher Wolle erzeugt. Chromgebeizte Wolle wird von den drei Farbstoffen violettschwarz angefärbt. Diese neuen Farbstoffe, welche hinsichtlich ihrer Nuancen nur geringe Unterschiede zeigen, sind durch ihr Egalisierungsvermögen und besonders durch ihre Alkaliechtheit den Produkten der Patente Nr. 54116, Nr. 57021 und Nr. 64017 noch überlegen. (Patentbl. **14**. 1001. DRP. 70659. 25/5. 92.)

J. R. Geigy & Co., Basel, *Darstellung violettschwarzer Disazofarbstoffe aus der in dem Patent Nr. 65236 beschriebenen αp-Amidophenoldisulfosäure.* Durch Kombination der p-Amidophenoldisulfosäure des Patentes Nr. 65236 mit α-Naphtylamin, Wiederdiazotieren der entstandenen Amidoazoverb. und Vereinigung mit β-Naphtol, β-Naphtol-β-sulfosäure oder mit β-Naphtylamin erhält man Farbstoffe, welche Wolle aus saurem Bade violettschwarz färben. (Patentbl. **14**. 1001. DRP. 70612. 17/10. 91.)

Schluſs der Redaktion: den 28. Nov. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 25. 20. Dezember.

Apparate.

L. L. de Koninck, *Schwefelwasserstoffapparate.* Der jüngst von W. GALLENKAMP beschriebene Apparat (S. 897) ist weiter nichts als das kleine Modell des von WARTHA vor 22 Jahren angegebenen Apparates. Bezüglich der Bemerkung GALLENKAMPS, dafs bei dem DE KONINCK'schen Apparate (S. 545) die Zirkulation der Säure bei stürmischer Gasentwicklung illusorisch werde, weist Vf. darauf hin, dafs dieser Übelstand bei allmählichem Aufdrehen des Hahnes vermieden wird. Die zu Vfs. Apparat gehörige WOULFF'sche Flasche wird von E. LEYBOLD's Nachf. in Köln und M. KÄHLER und MARTINI in Berlin geliefert; in der Thonwarenfabrik Friedrichsfeld (Baden) wird die grofse dreihalsige Flasche aus säurefestem Material hergestellt. (Chem.-Ztg. **17**. 1564.) HEFELMANN.

J. Tcherniac, *Ein Wort über Extraktionsapparate.* Vf. betont, dafs sein Apparat im Gegensatz zu dem von HAGEMANN angegebenen zum Ausziehen von Flüssigkeiten mit heifsem Äther bestimmt ist. Mit kaltem Ä. zieht man im allgemeinen zweckmäfsiger im Scheidetrichter aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2359. 23/10. [1/10.].) WAGNER.

M. Rubner und **Davids**, *Der Wasserabkochapparat von Werner von Siemens.* Der eine der geprüften Apparate ist ohne selbstthätige Wasserzuflufsregulierung, der andere mit einer solchen versehen. Die Verss. ergaben, dafs beide Apparate, namentlich aber der letztere, die im abzukochenden Wasser enthaltenen Keime abtöten, mag es sich um bakterienreiches oder bakterienarmes W. handeln, oder um solches mit pathogenen (Cholera, Typhus) oder nicht pathogenen Keimen. Die quantitative Leistung des Apparates mit Zuflufsregulierung ist eine gleichmäfsige, er liefert pro Stunde 30 l W. Die Durchwanderung des zufliefsenden W. bis zum Austritt nimmt ca. 5 Min. in Anspruch. Die Temperatur des abfliefsenden gekochten W. ist durchschnittlich um 5,5° höher, als diejenige des zufliefsenden. Das Anheizen des Apparates bis zum ersten Kochen erfordert durchschnittlich 21,5 Min. und 124,0 l Gas; für die weitere Wasserlieferung werden durchschnittlich für 1 l W. 11,35 l Gas verbraucht. Kocht man das W. (Leitungswasser, keimreiches Flufsw.) bei niedrigeren Temperaturen ab, so zeigt es sich, dafs bei einer Erhitzung auf 80° C. im allgemeinen ein keimfreies W. nicht geliefert wird, dafs jedoch Typhus- und Cholerakeime abgetötet werden. Ein Versuch mit Kanalwasser ergab aber, dafs Fäcesbakterien bei 80° lebensfähig bleiben. Eine absolute Sicherheit, dafs alle schädlichen Keime abgetödtet sind, giebt also eine Erhitzung auf 80° C. nicht. Vff. erachten die Apparate von SIEMENS in Zeiten von Epidemien, in denen das Trink- u. Gebrauchswasser als Träger der Krankheitskeime oder als Hilfsursache eine Rolle spielen kann, als sicher geeignet, die Gesundheit zu schützen. (Berl. klin. Wchschr. **30**. 861—65. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Hugo Schiff, *Ein Minimalgasgebläse* (Fig. 111—113). Auf einem Rohrstutzen von ungefähr 12 mm Weite und 8—9 cm Länge sitzt etwas exzentrisch ein Hahn *A*, dessen 15 mm dicker Zapfen eine Bohrung mit einem Winkel von ca. 120° hat. Auf die Bohrung ist ein 4 mm weites Röhrchen aufgeschraubt, dessen obere Öffnung sich

auf $1^1/_2$—2 mm verengert. Das Röhrchen läuft in einem den halben Umfang des Gehäuses betragenden Ausschnitt. Auf das Röhrchen ist 15—20 mm von dem Zapfen eine Messingkapsel *B* von 18 mm Weite und 20 mm Tiefe aufgeschraubt, seitlich trägt dieselbe in der Nähe des Bodens ein Gaszuführungsrohr. Der Kapseldeckel ist innen nach oben gewölbt, die Flammenöffnung ist 8 mm weit u. 5—6 mm über der Öffnung des Luft zuführenden Röhrchens. Diese Entfernung kann durch

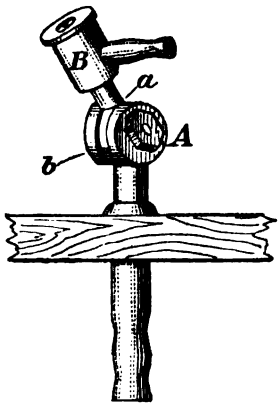


Fig. 111.

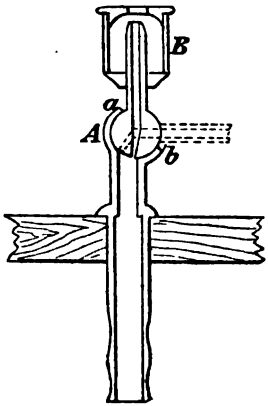


Fig. 112.

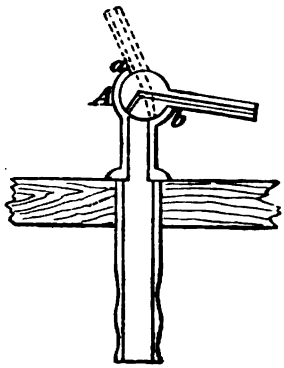


Fig. 113.

Schrauben des Deckels um 2—3 mm für verschiedene Flammengröfsen verändert werden. Je nach der Stellung des oberen Teiles *B* hat die Luft mehr oder weniger Zutritt. Der Apparat liefert die im gewöhnlichen Gebrauch nötigen Flammengröfsen, ist dabei leicht und kompendiös. Der Apparat wird geliefert von ZAMBELLI & Co., Turin., Via Ospedale 16. (Chem.-Ztg. **17**. 1485. 11/10.) MUHLERT.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Humburg, *Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln.* Die elektromagnetische Drehung von Fettsäuren ergab sich in Gemischen mit Benzol, bezw. Toluol ebenso groſs, wie im reinen Zustande, dasselbe fand bei wss. Gemischen statt, so daſs der Einfluſs der elektrolytischen Dissociation offenbar nur ein untergeordneter ist. Einige Salze drehten in A. u. W. gleich stark. — Für die Atomrotationen von Chlor und Brom berechnet Vf. 1,675 und 3,563. (Z. physik. Chem. **12**. 401—15. II. Chem. Lab. Berlin.) NERNST.

H. Hädrich, *Optisches Drehungsvermögen u. elektrolytische Dissociation.* Wenn ein optisch aktives Salz sich elektrolytisch spaltet, so muſs es in ein optisch aktives und ein optisch inaktives Ion zerfallen; da ersteres für die Salze einer gleichen aktiven Base oder Säure identisch ist, so müssen solche Lagg. in äquivalenten Verhältnissen gleich stark drehen. In der That ist ein solches Gesetz bereits von OUDEMANS aufgefunden worden, und Vf. hat eine Reihe weiterer Beispiele zu Gunsten dieser Gesetzmäſsigkeit erbracht. Es betrug bei 25° die molekulare Drehung für Na-Licht und verdünnte Lagg.:

bei den Salzen des Morphiums	—372
den Salzen des Chinins	—587

bei den Salzen des Conchinins	+726
den Salzen des Cinchonidins	—402
den Salzen des Brucins	—136
den Salzen des Strychnins	—113.

Bei gröfseren Konzentrationen drehen die Salze etwas verschieden, weil hier die Drehung des nicht dissociierten Salzes in Betracht kommt; bei ca. $^1/_{50}$-normalen Lgg., woselbst die Dissociation ziemlich vollständig ist, findet man im Sinne der theoretischen Erwartung Gleichheit der Drehungen.

Das Gesetz von OUDEMANS mufs hinfällig werden, wenn hydrolytische Dissociation (Zerfall des Salzes in Basis und Säure) störend dazwischen tritt; auch hierfür erbringt Vf. einige Beispiele. Schliefslich diskutiert Vf. noch das Verhalten der sauren Salze vom Standpunkt der Dissociationshypothese. (Z. physik. Chem. **12**. 476—97. 24/10. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Reginald A. Fessenden, *Gesetz und Natur der Kohäsion.* Teil II. Der Vf. hat früher bestimmte Vorstellungen über die Natur der Kohäsion ausgesprochen, wonach dieselbe auf elektrostatische Kräfte zurückzuführen sei. Eine Verfolgung dieses Gedankenganges führte zu den folgenden Betrachtungen, die in aphoristischer Form wiedergegeben werden. Die Annahme, dafs die Abstände der Atome im festen Zustande weit gröfser seien als ihre Durchmesser, ist ungenügend begründet. Nach der Theorie von VAN DER WAALS ist beim kritischen Punkte die Entfernung zwischen den Mittelpunkten zweier Atome 2-, 3-mal so grofs als der Durchmesser eines Einzelatoms; für den festen Zustand ergiebt sich daraus das Verhältnis von Entfernung zu Durchmesser wie 1,8 : 1. Beim absoluten Nullpunkt müssen die Atome aller Stoffe einander berühren; wären sie bei 0° C. weit von einander entfernt, so müfsten sie sich bei Temperaturerniedrigung allmählich erheblich nähern. Für das Silber ist aber bis —200° keine erhebliche Vermehrung von D. konstatiert worden, und dagegen, dafs beim absoluten Nullpunkt ein plötzlicher Sprung eintritt, spricht die Kurve der Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur, welche eine gerade Linie ist, und deren Verlängerung die Temperaturaxe beim absoluten Nullpunkt schneidet. Die erhebliche Kontraktion, welche manche Metalle bei dem Übergang in Verbb. erleiden, spricht nur scheinbar für grofse Atomabstände. Wenn 45,5 ccm Kalium mit Chlor zu einer Verbb. zusammentreten, die nur 37,4 ccm erfüllt, so ist dies schon durch eine geringe Annäherung der Kaliumatome an einander zu erklären, wobei die Chloratome die zwischen den als Kugeln gedachten Kaliumatomen bestehenden leeren Räume einnehmen. — Der Vf. sucht ferner auf grund seiner elektrostatischen Theorie der Kohäsion den gegen die Dissociationstheorie in das Feld geführten Umstand zu erklären, weshalb, während Dissociation unter Wärmeverbrauch stattfindet, bei der Auflösung meist Wärme entwickelt wird. — Anstatt der Formel von VAN DER WAALS stellt der Vf. eine etwas andere Formel für die Kompression der Gase auf.

Diejenigen Elemente, deren Moleküle aus mehreren Atomen bestehen, müssen nach des Vfs. Anschauungen Nichtleiter sein; dafs in der That die Nichtleiter im festen Zustande komplexe Moleküle besitzen, wird aus ihren niedrigen Atomwärmen und aus der komplexen Natur der Moleküle der Nichtleiter im gasförmigen Zustande gefolgert. (Chem. News **68**. 204—7. 27/10.) BODLÄNDER.

W. Ramsay und **J. Shields**, *Molekulargewichte der Flüssigkeiten.* (Z. physik. Chem. **12**. 433—76. — C. **93**. II. 708.) ARENDT.

K. Engel, *Über die Beziehung zwischen der Fällung von Chloriden durch Salzsäure und der Gefrierpunktserniedrigung.* Vf. geht von der Regel aus, dafs aus der gesättigten Lsg. eines Chlorids durch 1 Mol. Salzsäure 1 Mol. des Chlorids gefällt

wird, wenn dasselbe einwertig, und 2 Mol. gefällt werden, wenn dasselbe zweiwertig ist (diese Regel gilt bekanntlich kaum in roher Annäherung u. nur in wenigen Fällen. D. Ref.) Vf. bemerkt nun, daſs die Gefrierpunktserniedrigung zweiwertiger Chloride in stärkeren Lagg. doppelt so groſs ist, als die der einwertigen (und zwar beruht diese seine Bemerkung auf einem einzigen Beispiele, nämlich $CaCl_2$); daraufhin schließt Vf. auf eine nahe Beziehung zwischen Ausfällung durch HCl u. Gefrierpunktserniedrigung. Außerdem wird noch das Verhalten des Doppelsalzes $CuCl_2.2NH_4Cl$ zu Gunsten dieser Beziehung angeführt, weil seine molekulare Gefrierpunktserniedrigung einmal so groſs ist wie die der einwertigen Chloride, u. entsprechend ca. 4 Mol. durch 1 Mol. HCl gefällt werden.

Das Produkt von Wassermolekülen pro ein Mol. Salz beim kryohydratischen Punkt mit der Gefrierpunktserniedrigung der gesättigten Lag. findet Vf. für einige einwertige Chloride konstant gleich 19, für einige zweiwertige konstant gleich 31, also etwa doppelt so groſs. (C. r. **117**. 485—88. [9/10.*].) Neuss

F. Kohlrausch u. **W. Hallwachs**, *Über die Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen.* An einer Wagschale hing mittels eines Kokons in einem ca. 2,5 l fassenden Becherglase ein Glaskörper von ca. 130 ccm Volum und 134 g Gewicht. Der Glaskörper wurde für gewöhnlich arretiert und nur während der Wägung losgelassen. Die störenden Oberflächenkräfte wurden durch Anwendung des Kokons so weit eliminiert, daſs eine Wägung bis auf 0,2 mg möglich war. Die Temperatur des Wassers wurde bis auf Tausendstel Grade abgelesen. Die Genauigkeit der Messung wurde so bis auf etwa eine Einheit der sechsten Dezimale getrieben.

Die Resultate werden am übersichtlichsten, wenn man das Molekularvolum des gel. Körpers aus der Mischungsregel nach der Formel:

$$\varphi = \frac{A}{Q} - 1000\,\frac{s-1}{m}\ \text{ccm}$$

berechnet; darin bedeutet A das g-Molekulargewicht des gel. Körpers, Q die Dichtigkeit des Wassers, s die Dichtigkeit und m den Molekulargehalt der Lag.

Volum φ eines Grammmoleküls des gelösten Körpers in Kubikzentimetern

m	Zucker	NaCl	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	$\frac{1}{2}MgSO_4$	$\frac{1}{2}ZnSO_4$	HCl	$\frac{1}{3}H_3SO_4$	H_3PO_4	$\frac{1}{2}C_4H_6O_6$	$\frac{1}{3}C_6H_5O_7$	$\frac{1}{3}C_6H_8O_7$
0	209	16,5	—3	—6	—9	18	3	32	33	50	
0,00125	208,7				—6,2						
0,0025	208,7		—3,2	—3,6	—6,0		7,3	37,3	37,9	55,3	
0,005	209,4	16,4	—3,2	—3,4	—5,0	17,9	8,0	38,4	38,4	56,2	30
0,01	209,5	16,2	—3,4	—2,9	—4,6	17,8	9,3	39,8	39,3	57,2	34
0,02	209,5	16,3	—3,4	—2,7	(—4,0)	17,7	10,9	41,1	40,0	58,2	35
0,05	209,7	16,4	—3,1	—1,7	(—3,3)	17,8	12,8	42,8	40,5	59,0	36
0,1	209,8	16,6	—2,8	—1,2	—2,6	17,9	14,1	44,0	40,8	59,5	37
0,2	210,0	16,9	—2,2	—0,5	—1,9	18,1	15,1	45,0	41,0	59,8	38
0,5	210,7	17,4	—1,4	+0,6	—0,4	18,3	16,3	46,0	41,3	60,4	39
1	211,5	18,0	+0,1	+1,7	+0,9	18,6	16,9	46,6	41,6	(61,0	39
2	213,6	19,0	+2,2	+3,3	+2,4	19,1	17,5	47,2	41,8	(61,6	39
3	215,9	19,8	+3,8	+4,4	+3,7	19,3	17,8	47,7	42,1	(62,1	39
5		20,9		+6,6	+5,8	19,7	18,5	48,3	42,6	62,5	39
10						20,5	20,0	50,1	43,6	63,9	39
15							21,1	51,6			39
20							21,9				
30							23,4				
m =	215	27	21	23	23	42?	27	52	43	?	39

Die neben $m = o$ befindlichen Werte sind extrapoliert; Φ bedeutet das Molekularvolum des gelösten Stoffes in festem Zustande. Wie schon bekannt, lösen sich viele Salze unter so starker Kontraktion in Wasser, daſs für φ negative Werte resultieren.

Der Nichtelektrolyt Zucker verhält sich am einfachsten; φ ist konstant u. nahe gleich Φ. Bei den Elektrolyten zeigt sich ein Zusammenhang mit der Leitfähigkeit; HCl und NaCl, die ein von der Konzentration nahe unabhängiges Leitungsvermögen besitzen, haben auch ein nahe konstantes φ. Bei den Stoffen, wo jenes sich stark ändert, variiert im entsprechenden Gebiet auch φ verhältnismäſsig beträchtlich. (Gött. Nachr. 1893 S. 350. Straſsburg.) NERNST.

Giulio Baroni, *Die ebulliometrische Methode von Beckmann zur Bestimmung des Molekulargewichtes* (vgl. **93**. I. 1003). Vf. macht weitere Mitteilungen über den Einfluſs der barometrischen Schwankungen auf die Resultate u. über die Notwendigkeit, diese nicht zu vernachlässigen. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 249—91. 30/9.) SACHSSE.

A. Ghira, *Kryoskopisches Verhalten der Acetate schwacher Basen.* Verfasser hat frühere Unterss. (**93**. I. 810) fortgesetzt und findet, daſs das dort erwähnte Verhalten der Acetate von Diisoamylamin und Diisobutylamin auch, und zwar in stärkerem Grade noch, von anderen Acetaten gezeigt wird, nämlich von den Acetaten von Diäthylamin, Triäthylamin, Piperidin und Coniin. Das kryoskopische Verhalten der Acetate in Bzl. steht in direkter Beziehung zur Energie der Base u. bildet ein gutes Mittel zu deren Beurteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma 2. II. 173—75. [17/9.*].) SACHSSE.

K. Ikeda, *Ein einfacher Versuch, betreffend chemische Kinetik.* Im Inneren einer Flasche von ca. 1,5 l, deren Boden mit einer Schicht Wasser bedeckt ist, befindet sich ein geglätteter Phosphorcylinder von etwa 11 qcm Oberfläche, der um einen Glasstab gegossen ist. Letzterer geht durch den verschlieſsenden Gummistopfen. An eine seitliche Öffnung der Flasche ist ein Manometer angesetzt. Die ganze Flasche steht in W. von konstanter Temperatur (z. B. 19°). Man beobachtet die Druckabnahme in gewissen Zeitintervallen und kann so den Fortschritt der Rk. messend verfolgen; letzterer erfolgt ziemlich gut der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

(a ursprünglich vorhandene, x zur Zeit t umgesetzte Menge Sauerstoff) entsprechend, indem die nach:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

berechneten Zahlen leidlich konstant bleiben.

Statt der Druckänderung kann man auch die Volumänderung messend verfolgen; der Phosphorcylinder wird in eine groſse Bürette gebracht, deren unteres Ende mit einem Wasserbehälter kommuniziert. Es läſst sich leicht der Druck im Inneren stets dem Atmosphärendruck gleich erhalten. Die Volumverminderung wird in gewissen Zeitintervallen direkt an der Bürette abgelesen. Für diesen Fall verlangt die chemische Kinetik bekanntlich:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a-x}{v},$$

worin v das jeweilige Gesamtvolum und $\frac{a-x}{v}$ dementsprechend die jeweilige aktive Masse bedeutet. Das Integral dieser Formel liefert:

$$k = \frac{1}{t}\,(x + v_0 - a)\log\frac{a}{a-x};$$

v_0 bedeutet das Anfangsvolum. Auch hier ergiebt sich k gut konstant. (Naturw. Rundsch. **8**. 552—54; Journ. of the College of Science Univ. Japan. **6**. 43.) NERNST.

M. Le Blanc, *Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation. II.* (*Mit drei Textfiguren.*) In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (**91**. II. 739) hat Vf. nunmehr die Polarisationswerte der beiden Elektroden einzeln gemessen, wobei er sich der Methode von FUCHS bediente. *El* (Fig. 114) ist ein Kapillarelektrometer, *a* eine Batterie von

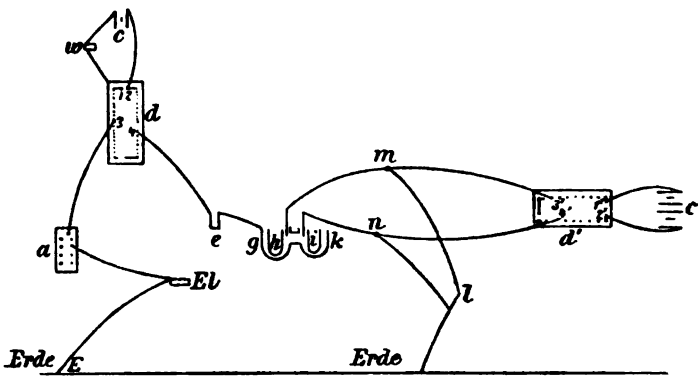


Fig. 114.

bekannter elektromotorischer Kraft, *d* ein Widerstandskasten, *e* das stromliefernde Element, dem mit Hilfe des Widerstandes *W* beliebige Spannungen entnommen werden können. *E* leitet zur Erde ab; *e* ist eine Normalelektrode (Hg mit HgCl in normale KCl-Lsg.). *ghik* ist eine Doppel-U-Röhre, deren beide Schenkel *h* und *i* durch einen wagerechten Kanal in Verb. stehen: in *h* u. *i* tauchen Platinelektroden ein, die mit dem Widerstandskasten *d'* und der Batterie *c'* in Verb. stehen. *l* vermittelt die Leitung zur Erde und dem Elektrometer. Die Verb. zwischen *e* und der zu untersuchenden Elektrode (z. B. *g*) geschah durch beigezeichnetes Rohr (Fig. 115), das ebenfalls normale KCl-Lsg. enthielt und mit seinem umgebogenen Ende in die Fl. tauchte, deren Potential gegen die Elektrode zu messen war; das andere Ende kommuniziert mit der Hilfselektrode. Die Platinelektroden wurden vor jedem Vers. frisch ausgeglüht u. hatten beistehende Form (Fig. 116), *a* und *b* ist Schmelzglas, das Rohr dient zur Aufnahme von Quecksilber. Nur das Stück von *b* bis zur Spitze diente als Elektrode.

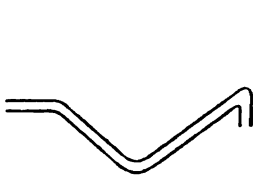


Fig. 115.

Fig. 116.

Bei den Messungen zeigte sich nun, wie vorherzusehen war, daſs, wenn die polarisierende elektromotorische Kraft hinter dem vom Vf. früher bestimmten Zersetzungspunkt zurückblieb, dann die Gegenkraft der polarisierenden gleich war, daſs die Gegenkraft aber kleiner war, wenn die polarisierende jenen Punkt überschritt. So lieſsen sich auf diesem Wege die früheren Resultate bestätigen.

Bei der Unters. von Metallsalzen ergab sich zunächst, daſs beim Zersetzungspunkt ihrer Lagg. der Polarisationswert der Kathode gleich der Potentialdifferenz ist, den das ausgeschiedene Metall gegenüber jener Lg. zeigen würde; die Zersetzung ist ein vollkommen reversibler Prozeſs, und die vom Vf. früher eingeführte „Haftintensität der elektrischen Ladung der Ionen" ist im Sinne der Theorie des Ref. (**89**. II. 782) gleich der elektrolytischen Lösungstension des betreffenden Metalles. Es bedeutet dieser Nachweis eine auſserordentlich groſse Vereinfachung der Theorie der galvanischen Polarisation. Durch eine Anzahl sekundärer Strömungen, die in erster Linie durch die bei der Elektrolyse entwickelten Gase hervorgerufen werden, hat sich die klare Erkenntnis jenes Gesetzes bis heute verzögert.

Derartige Störungen treten besonders bei der Zersetzung des Wassers auf, die nach den früheren Unterss. des Vfs. unzweifelhaft eine primäre ist; es lieſs sich jedoch auch hier zeigen, daſs Gleichgewicht bei der Wasserzersetzung eintritt, wenn die polarisierende Kraft des Stromes gleich der elektromotorischen Kraft der Sauerstoff-Wasserstoffgaskette (= 1,03 Volt) ist, und daſs Wasser sofort zersetzt wird, sobald sie über letzteren Wert ansteigt. Die Wasserzersetzung mit 1,03 Volt ist somit ein reversibler Vorgang. (Z. physik. Chem. **12**. 333—59. 26/9. Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

F. W. Küster, *Über das Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon und Zinn. (Mit 1 Textfigur.)* Die Erhöhung, welche der Gefrierpunkt von Zinn durch Zusatz von Antimon erfährt, läſst sich ziemlich gut unter der Annahme berechnen, daſs eine isomorphe Mischung zur Abscheidung gelangt (vgl. auch KÜSTER, **92**. I. 265); der Gefrierpunkt ist in solchen Fällen aus der Zus. der Lagg. nach der Gesellschaftsrechnung berechenbar. Die Berechnung wird an den von HEYCOCK und NEVILLE (**90**. I. 894. 1017) mitgeteilten Zahlen ausgeführt. (Z. physik. Chem. **12**. 508—13. 24/10. Lab. Marburg.) NERNST.

J. J. A. Wijs, *Die Dissociation des Wassers. (Zweite Mitteilung.)* Der vom Vf. kürzlich (**93**. I. 1002) für die elektrolytische Dissociation des W. abgeleitete Wert beruhte auf der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat durch reines W. Eine nähere Überlegung zeigt nun aber, daſs die Verhältnisse hierbei nicht ganz einfach liegen; denkt man sich absolut reines W., wovon ein sehr kleiner Teil in OH- und H-Ionen gespalten ist, und bringt den Ester hinzu, so wird infolge der verseifenden Wirkung der Ionen Essigsäure frei werden, die sich ihrerseits elektrolytisch spaltet. Nach dem Gesetze der Massenwirkung muſs das Produkt aus H- und OH-Ionen konstant bleiben; die Zahl der H-Ionen wächst relativ sehr schnell, die der OH-Ionen nimmt entsprechend stark ab. Nun lehrt der Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeit durch Säuren oder Alkalien, daſs OH-Ionen ungefähr 1400-mal so schnell verseifen, wie H-Ionen; es zeigt sich also, daſs anfänglich die Verseifungsgeschwindigkeit rasch abnehmen muſs wegen der Abnahme der OH-Ionen, daſs sie später aber, wenn viel Essigsäure frei geworden ist, wieder ansteigen wird, weil die Zahl der H-Ionen dann einen sehr groſsen Betrag erreicht hat. Es muſs also ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit bestehen, für das Vf. die strenge mathematische Theorie auf Grund des Gesetzes der Massenwirkung entwickelt. Eine Wiedergabe der hochinteressanten Berechnungen muſs hier unterbleiben; es ergiebt sich, daſs die Messung der Minimalgeschwindigkeit am günstigsten für die Ermittlung der gesuchten Dissociation des W. ist.

Es wurde zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit die elektrische Leitfähigkeit von mit dem Ester versetzten möglichst reinem W. bestimmt und so der Fortschritt der Rk. messend verfolgt; thatsächlich zeigte sich im Sinne der Theorie, daſs die Esterbildung anfänglich abnahm, ein Minimum erreichte, um dann schnell

anzusteigen. Die bei 24,8° angestellten Messungen zeigten, daſs nach 19 Minuten die Minimalgeschwindigkeit von:

$$0{,}026 \times 10^{-6} \frac{\text{g-Mol.}}{\text{Min.}}$$

erreicht ist, woraus sich für die Anfangsgeschwindigkeit $0{,}484 \times 10^{-6}$ berechnet. Daraus folgt für die Dissociation des W. $0{,}14 \times 10^{-6}$; dieser Wert stimmt gut mit den neuerdings auf anderen Wegen gefundenen Zahlen. (Z. physik. Chem. **12**. 514 bis 523. 24/10. Lab. Amsterdam.) NERNST.

R. Luther, *Über eine Ableitung des Mendelejeff'schen Ausdehnungsgesetzes. (Mit drei Textfiguren.)* Die von MENDELEJEFF für die Ausdehnung von Flüssigkeiten gegebene Gleichung leitet Vf. mit Hilfe eines Kreisprozesses aus den Gleichungen von RAMSAY und YOUNG ab. (Z. physik. Chem. 524—25. 24/10.) NERNST.

R. Luther, *Bemerkung über die Änderung des Gefrierdrucks bei Lösungen. (Mit einer Textfigur.)* Durch Kombination der VAN'T HOFF'schen Gleichung betreffs der molekularen Gefrierpunktserniedrigung mit der THOMSON'schen Gleichung für die Änderung des Gefrierpunktes durch Druck erhält Vf. die Formel:

$$p = M \frac{n}{N} \frac{2T}{(\sigma - \tau)} E.$$

Darin bedeutet p die Änderung des Gefrierdruckes einer Lsg., die n-Moleküle des gelösten Stoffes auf M-Moleküle des Lösungsmittels vom Molekulargewichte M enthält; σ bedeutet das spezifische Volum des flüssigen, τ das des ausgefrorenen Lösungsmittels, T die absolute Temperatur, E ist das mechanische Wärmeäquivalent. Aus der Formel ist zu ersehen, daſs kleinen Konzentrationen bereits sehr erhebliche Druckänderungen entsprechen werden. (Vgl. auch NATANSON, **93**. I. 295. D. Ref.) Eine Prüfung obiger Gleichung ist mangels experimenteller Daten noch nicht möglich. (Z. physik. Chem. **12**. 526—28. 24/10.) NERNST.

Anorganische Chemie.

George Stillingfleet Johnson, *Über eine Fehlerquelle beim Eindampfen über Schwefelsäure* Die von KÖNIG (**91**. II. 693) (vgl. auch COLEFAX, **91**. I. 857) gemachte Beobachtung, daſs Eisen, welches über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt worden war, sich mit einer Rinde von Sulfat bedeckt hatte, erklärt der Vf. dahin, daſs reine H_2SO_4 im vollkommensten Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig ist, daſs aber das als Schmiermittel dienende Fett Fehler verursachen kann, indem sich ein Bestandteil desselben verflüchtigt und SO_2 aus der H_2SO_4 entwickelt. Als ein Silbersalz in einem H_2SO_4-Exsikkator aufbewahrt wurde, der mit Hammelfett abgedichtet war, wurde es reduziert, während es unverändert blieb, als die H_2SO_4 mit etwas Chromsäure versetzt wurde. Permanganatlsgg. konnten im Vakuum über H_2SO_4, ohne Zers. zu erleiden, bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne eingedampft werden, wenn die H_2SO_4 mit Chromsäure versetzt war, während bei Anwendung von reiner H_2SO_4 und Fett als Schmiermittel Zeichen der Reduktion bemerkbar waren. Ein aus $1^1/_2$ Ounces (42,6 ccm) Vaseline, $^3/_4$ Ounce (23,3 g) vulkanisiertem Kautschuk und 1 Drachme (4 g) festen Paraffin gemischtes Schmiermittel gab keine reduzierenden Dämpfe ab, da bei Anwendung desselben auch über chromsäurefreier H_2SO_4 Permanganat ohne Zers. eingedampft werden konnte. — Daſs bei Anwendung von Fett als Schmiermittel und reiner H_2SO_4 als hygroskopischer Sub-

stanz sich eine schwefelhaltige Substanz verflüchtigt, ergab sich bei längerer Aufbewahrung der flüssigen Kaliumnatriumlegierung über reiner H_2SO_4 im Vakuum. Dabei nahm die Legierung eine 17 mg Bariumsulfat entsprechende Menge S auf, während sie rein blieb, als die H_2SO_4 mit Chromsäure versetzt worden war, oder als anstatt des Hammelfettes die oben angegebene Mischung als Schmiermittel verwendet worden war. — Gelegentlich dieser Versuche wurde festgestellt, daſs sich bei 19,5° ein Teil Kaliumpermanganat in 16,666 Teilen W. löst. Es ergab sich ferner, daſs es in einem guten Vakuum auf die Geschwindigkeit der Verdampfung keinen Einfluſs ausübt, ob die H_2SO_4 sich über oder unter der zu verdampfenden Fl. befindet. (Chem. News. **68**. 211—13. 3/11.) BODLÄNDER.

G. Tammann, *Über das Molekulargewicht des Wasserstoffsuperoxyds.* Vf. hat seine früheren Bestimmungen wiederholt und gelangt im Einklange mit den neueren Ergebnissen von CARRARA, ORNDORFF und WHITE zu der Formel H_2O_4. Die molekularen Erniedrigungen liegen zwischen 18,5 u. 18,9°, kommen also dem theoretischen Werte 18,9° hinreichend nahe. Die älteren Gefrierpunktsbestimmungen des Vfs. (**89**. II. 1041) waren durch Zers. des gelösten Wasserstoffsuperoxyds fehlerhaft geworden. (Z. physik. Chem. **12**. 431—32. Lab. Dorpat.) NERNST.

J. K. van der Heide, *Die Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat: Schönit und Kaliumastrakanit. (Mit einer Textfigur.)* Das Verhalten der beiden Salze wurde innerhalb eines Intervalls von —4,5° bis 106° untersucht; bei —4,5° liegt der kryohydratische Punkt beider Salze, bei —3° bildet sich Schönit aus den beiden Sulfaten:

$$K_2SO_4 + MgSO_4.7H_2O = MgK_2(SO_4)_2.6H_2O + H_2O,$$

unter Abgabe von W. Bei 48,2° verwandelt sich das Heptahydrat des Magnesiumsalzes unter Abspaltung von $1H_2O$ in das Hexahydrat; ist Schönit zugegen, so erniedrigt sich infolge seiner schwach anziehenden Wirkung auf das W. jener Umwandlungspunkt um 1°. Bei 72° bildet sich aus Schönit und dem soeben erwähnten Hexahydrat Kaliumastrakanit, $[(SO_4)_2MgK_2.4H_2O]$; aus Schönit und Kaliumsulfat findet seine Bildung bei 92° statt. Bei 106° schlieſslich schmolz eine Mischung von Kaliumastrakanit und Magnesiumhexahydrat teilweise; nach Aufnahme in W. lieſs sie einen schwer löslichen Rückstand, wohl Kieserit, ($MgSO_4.H_2O$), zurück. Der K. einer an Kaliumastrakanit und Kaliumsulfat gesättigten Lsg. liegt bei 102°, derjenige einer an Kaliumastrakanit und Magnesiumhexahydrat gesättigten Lsg. liegt bei 106°. Damit ist über das Verhalten der Doppelsalze ein vollständigr Überblick gewonnen; die Bestimmung der einzelnen Übergangspunkte (= fünffache Punkte, in denen die fünf Phasen drei feste Salze, Lsg. und Dampf koexistieren) geschah teils nach der dilatometrischen, teils nach der thermometrischen Methode.

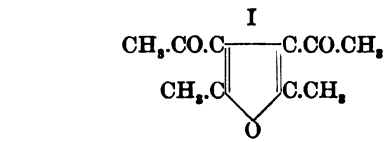
Sodann wurden vom Vf. die Konzentrationen der gesättigten Lsgg., die mit den beiden Sulfaten und ihren Doppelsalzen zu erhalten sind, gemessen; es waren dies die Löslichkeitskurven von 1. Schönit und Magnesiumheptahydrat, 2. Schönit und Magnesiumhexahydrat, 3. Astrakanit und Magnesiumhexahydrat, 4. Schönit und Kaliumsulfat, 5. Astrakanit. Die Resultate sind graphisch übersichtlich aufgetragen; bei jeder Umwandlungstemperatur stoſsen 3 Löslichkeitskurven zusammen. Aus der Zeichnung lassen sich sämtliche Krystallisationsresultate vorhersagen; Schönit ist das erste Doppelsalz, dessen Existenzbedingungen allseitig bestimmt worden sind. (Z. physik. Chem. **12**. 416—30. 24/10. Lab. Amsterdam.) NERNST.

U. Antony und **G. Turi**, *Einwirkung von Quecksilberchlorür auf Chlorsilber bei Gegenwart von Ammoniak.* Läſst man Ammoniak auf ein Gemisch von Chlorsilber u. Quecksilberchlorür einwirken, so geht das Chlorsilber in Lsg., während das Quecksilberchlorür eine schwarze Verb. giebt, die nach PESCI aus weiſsem Präzipitat und

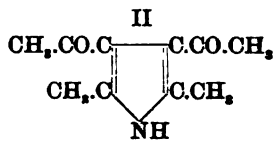
metallischem Hg besteht: $NHg_2Cl.NH_4Cl + Hg_2$. In dieser schwarzen M. bleiben immer wechselnde Mengen von Silber eingeschlossen, und man weifs bis jetzt noch nicht, aus welchem Grunde dies geschieht, und in welchem Zustande das Silber vorhanden ist. Vff. weisen nun nach, dafs das Silber als metallisches Silber auftritt. Die Reduktion des Silbers erfolgt durch die Einw. des metallischen Quecksilbers auf das Chlorsilber, wodurch sich Quecksilberchlorür und Silber bilden, die Menge des reduzierten Silbers richtet sich nach dem Verhältnis zwischen den beiden einwirkenden Chloriden und nach der Dauer des Vers. (Gaz. chim ital. **23**. II. 231—37. 30/9. Pisa.)
SACHSSE.

Organische Chemie.

C. U. Zanetti, *Derivate des Acetylacetons.* Im Anschlufs an Resultate über die schon früher (S. 31) nach anderer Quelle referiert wurde, beschreibt Vf. das früher nur vorläufig erwähnte *Tetracetyläthan* nunmehr genauer. Man erhält dasselbe durch Einw. von Jod auf Natriumacetylaceton; es bildet, aus Essigsäure krystallisiert, schöne Krystalle, die bei 187° schm. Nach seinem Ursprung mufs das Tetracetyläthan die nebenstehende Konstitutionsformel haben, um dieselbe sicher zu stellen, hat Vf. sein Präparat mit Salzsäure u. mit Ammoniak behandelt, da man aus den Unterss. von KNORR, PAAL und anderen weifs, dafs die γ-Diketone dadurch leicht in Furanderivate u. in Pyrrolderivate übergehen. Bei Behandlung mit konz. HCl erhält man aus dem Tetracetyläthan das *Dimethyldiacetylfuran* (I), lange, seidenglänzende Nadeln, die bei 62,5° schm. Durch Einw. von Ammoniak entsteht ein Dimethylacetylpyrrol, das mit dem in der früheren Mitteilung des Vfs. erwähnten $\alpha\beta'$-Dimethyl-$\alpha'\beta$-diacetylpyrrol isomer ist und nach seiner Entstehungsweise *$\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\beta\beta'$-diacetylpyrrol* (II) sein mufs.



I



II

Die neue Verb. hat die Eigenschaften einer schwachen Base u. bildet ein Chlorhydrat, Chloraurat, Bromhydrat und ein Perbromid, $C_{10}H_{13}O_2N.HBr.Br_2$. Auch das früher erwähnte $\alpha\beta'$-Dimethyl-$\alpha'\beta$-diacetylpyrrol, sowie $\alpha\beta'$-Dimethyl-α'-acetylpyrrol haben schwach basische Eigenschaften.

Läfst man auf eine verd. alkal. Lsg. von Acetylaceton eine wss. Lsg. von Hydrazinsulfat einwirken, so erhält man 3-5-Dimethylpyrazol. Acetylaceton kann sich auch mit Benzaldehyd kondensieren, wodurch kompliziert zusammengesetzte Cinnamylderivate entstehen. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 299—312. 30/9.) SACHSSE.

A. Menozzi und **A. Pantoli**, *Umwandlungsprodukte der normalen α-Aminovaleriansäure.* Die Aminovalerian… wurde aus normalem Buttersäurealdehyd durch successive Einw. von Cyanwasserstoffsäure und alkoh. Ammoniak u. Verseifen des entstandenen Nitrils mit HCl dargestellt. Man erhält so das Chlorhydrat der Aminsäure, das durch Behandlung mit absol. A. von dem Chlorammonium befreit wird. Aus dem Chlorhydrat macht man die Säure durch feuchtes Silberoxyd frei. Die Säure wurde der von KÖRNER und MENOZZI vor etwa 13 Jahren entdeckten Rk. (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2239; **15**. 529) unterworfen, wodurch man von Aminsäuren der fetten Reihe zu nicht gesättigten stickstofffreien Säuren mit derselben Anzahl von C-Atomen gelangen kann. Vff. behandelten demnach die normale

α-Aminovaleriansäure mit Jodmethyl in Ggw. von Kali. Unter diesen Bedingungen entsteht das Jodid der normalen *α-Trimethylaminvaleriansäure*, $C_4H_8<\overset{N(CH_3)_3J}{COOH}$. $2H_2O$, das bei 181—182° schmilzt und im monoklinen Systeme krystallisiert. Die Substanz erleidet beim Umkrystallisieren aus A. eine Zers. und bildet dann $[C_4H_8.N(CH_3)_3.COOH]_2J$. Aus dem ersterwähnten Jodid erhielten Vff. durch doppelte Zers. das Chlorid $C_4H_8.N(CH_3)_3Cl.COOH$, das mit Platinchlorid und Goldchlorid das entsprechende Chloroplatinat und Chloraurat giebt.

Das K-Salz des Jodids der α-Trimethylaminvaleriansäure, $C_4H_8.N(CH_3)_3J.COOK$, behandelten Vff. mit feuchtem Silberoxyd und erhitzten die nach dem Filtrieren des Jodsilbers bleibende Fl. zuletzt im Ölbade. Sobald die Temperatur auf 120° gestiegen war, trat starke Entwicklung von Trimethylamin ein, nach deren Aufhören mit Schwefelsäure eine Säure in Form eines Öles abgeschieden wird. Die Säure ist die *Propylidenessigsäure*, $C_5H_8O_2$ oder $CH_3—CH_2—CH=CH—COOH$. Dieselbe sd. bei 194—195° u. bleibt noch bei —16° flüssig, sie ist schon von anderen auf anderem Wege dargestellt worden. Vff. beschreiben noch einige Salze der Säure. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 209—14. 30/9.) SACHSSE.

Hugo Erdmann, *Notiz über Darstellung des Kaliumcyanats*. Das Verf. von C. A. BELL zur Darst. von Kaliumcyanat durch Oxydation von Blutlaugensalz mit $K_2Cr_2O_7$ ist nach den Erfahrungen Vfs. empfehlenswert, giebt aber nur dann befriedigende Ausbeute, wenn Blutlaugensalz bis auf die letzte Spur von seinem Krystallw. befreit ist, wenn ferner nicht über 200 g K_4FeCy_6 auf einmal in Arbeit genommen werden, zur Extraktion ein Gemisch von Spiritus mit 10% Methylalkohol verwendet und möglichst rasch unter Eiskühlung gearbeitet wird. Will man das Kaliumcyanat direkt weiter verarbeiten, z. B. auf Harnstoff, so vermeidet man die Spiritusextraktion ganz. (Pharm. Ztg. **38**. 662. Halle. Univ.-Labor.) HEFELMANN.

Thos. R. Carswell, *Über die Einwirkung von Jod auf einige Phenole und verwandte Verbindungen in Gegenwart von freiem Alkali und über eine neue Klasse dabei entstehender Verbindungen*. *Phenol* wurde in alkal. Lsg. bei 60° mit Jodlsg. versetzt u. dann mit H_2SO_4 angesäuert. Der entstehende rötlich-violette Nd. wurde mit Ä. extrahiert; der in Ä. l. Teil wurde zur Entfernung des lose gebundenen Jods mit W. und Kupfer auf 120° in geschlossenen Röhren erhitzt und in einen in A. l. und einen darin unl. Teil zerlegt. Beide wurden nur in amorphem Zustande erhalten, hatten schmutzig-weiſse Farbe, und ihre Zus. läſst sich durch die Formeln $C_{20}H_{12}J_2O_6$, resp. $C_{20}H_8J_3O_6$ ausdrücken; der Vf. konstruiert für diese Verbb. Konstitutionsformeln von höchst unwahrscheinlicher Beschaffenheit. Ähnliche wenig charakterisierte Prodd. wurden aus dem ursprünglichen rötlichvioletten Nd. bei Behandlung des in Ä. unl. Teiles mit Chlf. und des Rückstandes hiervon mit CS_2 erhalten. Der in A., Ä. und Chlf. unl., in CS_2 l. Teil wurde der Einw. von Natriumamalgam ausgesetzt; auch hierbei wurden fast nur amorphe Massen gewonnen, für welche der Vf. empirische und Konstitutionsformeln aufstellt. Durch die Einw. von Jodlsg. bei 60° auf eine wss. Phenollsg. in Ggw. eines groſsen Überschusses von Alkali wurde ein krystallisiertes *Dijodphenol* vom F. 66° erhalten. Bei 14° C. entstand unter denselben Bedingungen, unter denen sich bei 60° der rotviolette Nd. bildet, ein bei 72° schm. *Dijodphenol* und ein unreines Trijodphenol, vermischt mit sauerstoffreichen Produkten.

In ähnlicher Weise behandelte der Vf. *Thymol* mit Jod unter wechselnden Bedingungen in alkal. Lsgg. und erhielt durch successive Trennung der entstandenen Prodd. mittels Lösungsmitteln und Entfernung des lose gebundenen Jods mit W. u. Kupfer amorphe Massen, aus deren Zus. der Vf. die Entstehung von Naphtalinkernen bei der Einw. von Jod auf Thymol folgert. Aus der Unters. von *Aristol*

ergiebt sich ein wechselnder Gehalt an Jod in den Handelspräparaten u. die Schlufsfolgerung, dafs die meisten Aristolpräparate keine Thymolderivate seien. Aus *Salicylsäure* will der Vf. bei der Einw. von Jod im Überschufs auf die alkal. Lsg. einen Körper der Formel $C_{13}H_4J_4O_2$ erhalten haben, der aus 2 Mol. Salicylsäure unter Abspaltung der Carboxylgruppen entstanden sein soll. *Resorcin* soll wie Phenol u. Thymol durch Jodeinwirkung Naphtalinringe geben. Zu gleich abenteuerlichen Folgerungen gelangt der Vf. bei Unters. der Einw. von Jod auf *β-Naphtol*. — Die Beschreibung der einzelnen Verss. wird von einer abfälligen Kritik der Beobachtungen von Messinger und Vortmann (**89**. II. 749 u. **90**. II. 678) über denselben Gegenstand begleitet. (Wird fortgesetzt.) (Chem. News **68**. 87—89. 99—100. 131—32. 153—55. 166—67. 181—83. 195—96. 203. 214—16.) Bodländer.

L. Claisen, *Beiträge zur Kenntnis der 1,3-Diketone*. (1. Abhandlung.) Die Ansichten über die Konstitution der Verbb. mit der Atomgruppierung —CO—CH_2—CO— haben in neuerer Zeit eine Klärung erfahren. Hinsichtlich des Acetessigäthers wurde in neuerer Zeit wieder die Geuther'sche Formel CH_3—C(OH)=CH—$COOC_2H_5$ mehr in Betracht gezogen, jedoch führten die Unterss. vom Vf. (**92**. II. 207), Michael (**92**. II. 612), v. Pechmann (**92**. I. 737), Freer (**93**. I. 690), Perkin sen. (**92**. II. 958) und Brühl (**92**. I. 478) zu dem Resultate, dafs für den Acetessigäther nur die Ketonformel CH_3—CO—CH_2—$COOC_2H_5$ zulässig ist. Hierfür spricht das Verhalten von Verbb. mit der von Geuther im Acetessigäther supponierten Atomkombination, welches von jenem des Acetessigäthers völlig abweicht, ferner die Refraktion und Molekularrotation.

Die Formylverbb. erwiesen sich hingegen als Oxymethylenverbb. (Vf., Pechmann) mit den Atomgruppierungen —CO—CH=CH(OH) u. —CO—C(R)=CH(OH), so dafs bei diesen Körpern die beim Acetessigäther nur in Derivaten bekannte labile Nebenform zur stabilen Hauptform geworden ist. Die zwischen den Oxymethylenverbb. u. dem Acetessigäther stehenden 1,3-Diketone sind augenscheinlich sehr labile Körper, welche bald gemäfs der einen u. bald gemäfs der anderen Formel reagieren.

I. Über die Einw. des Chlorkohlensäureäthers auf die Alkalisalze des Acetylacetons (bearbeitet in Gemeinschaft mit **W. Zedel**). Nach den Unterss. vom Vf. (**89**. I. 156) und Michael (**88**. 1202) wird bei der Umsetzung zwischen Natracetessigäther und Chlorkohlensäureäther als Hauptprodukt der Körper CH_3—C($OCO_2C_2H_5$)=CH—$CO_2C_2H_5$ gebildet, welcher sich von der Nebenform des Acetessigäthers ableitet. In kleiner Menge entsteht hierbei der eigentliche Carbonsäureäther des Acetessigäthers CH_3—CO—CH($COOC_2H_5$)—$COOC_2H_5$.

Es scheint die Einw. des Chlorkohlensäureäthers auf die Alkalisalze der 1,3-Ketonsäureäther immer in der angegebenen Weise zu erfolgen, und da demnach bei der Einw. von Säurechloriden auf diese Salze das Säureradikal sowohl an den Sauerstoff wie an den Kohlenstoff treten kann, so unterscheidet Vf. die beiden Kategorien als C-Acyl- und O-Acyl-Derivate. Es ist daher der eigentliche Äthylacetessigäther als C-Äthylderivat von dem O-Äthylacetessigäther, CH_3—C(OC_2H_5)=CH—$CO_2C_2H_5$ (dem Friedrich'schen Äthoxykrotonsäureäther), zu unterscheiden. Den letzteren erhielt Vf. durch ein eigentümliches Äthylierungsverfahren in vorzüglicher Ausbeute direkt aus dem Acetessigäther.

Bezüglich der Frage, ob die Alkalisalze der 1,3-Diketone sich gegen Chlorkohlensäureäther ebenso verhalten, wie der Natracetessigäther, wählte Vf. das nach Vf. und Ehrhardt (**89**. II. 28) durch Einw. von metallischem Natrium auf eine Mischung von Aceton und Essigäther leicht darstellbare *Acetylaceton* (K. 139° bei 746 mm, wasserhelle Fl.; *Kupfersalz* desselben hellblaue Nädelchen durch Sublimation, kaum l. in W., zwl. in A.).

Bei der Einw. von Chlorkohlensäureäther auf die Alkalisalze des Acetylacetons konnte das C- oder das O-Carboxäthylderivat:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ \quad > CH-CO_2C_2H_5 \\ CH_3CO \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_3-C(O-CO_2C_2H_5) \\ \quad > CH \\ CH_3-CO \end{matrix}$$

gebildet werden, von welchen der erstere Körper mit dem C-acetylierten Acetessigäther, dem Diacetessigäther (JAMES, ELION) identisch sein müſste.

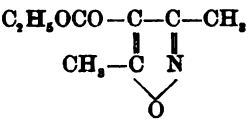
Zunächst stellte Vf. aus Natracetessigäther u. Acetylchlorid den *Diacetessigäther* (K. 209—211°, resp. 103—104° bei 16 mm) dar, welcher nach seiner magnetischen Rotation (PERKIN sen.) und der Refraktion (GLADSTONE) nach PERKIN ein Gemenge von Molekülen der folgenden Formen:

$$\begin{matrix} CH_3-C(OH) \\ \quad > C-CO_2C_2H_5 \\ CH_3-CO \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3-C(OH) \\ \quad > C-CO_2C_2H_5, \\ CH_2=C(OH) \end{matrix}$$

von denen die letztere vorwiegt, ist.

Der Äther enthält die eingeführte Acetylgruppe am Kohlenstoff, giebt mit Phenylhydrazin ein Pyrazolderivat (KNORR **87**. 716), mit Hydroxylamin ein Isoxazolderivat, den *(αγ-)Dimethylisoxazol-(β-)carbonsäureäther*:

$$\begin{matrix} C_2H_5OCO-C-C-CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\; \| \\ \quad\quad CH_3-C \quad N \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown \diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad O \end{matrix}$$



(K. 218—220°, Öl). [Freie *(αγ-)Dimethylisoxazol-(β)-carbonsäure*, $C_6H_7NO_3$ (F. 142°, Prismen aus sd. W.; ll. in A. etc.)]

Auſser dem Diacetessigäther enthält der bei der Rk. erhaltene rohe Äther noch einen neutralen Äther (Triacetessigäther oder vielleicht das Acetat des Isoacetessigäthers), von welchem die Trennung mittels des Kupfersalzes geschah.

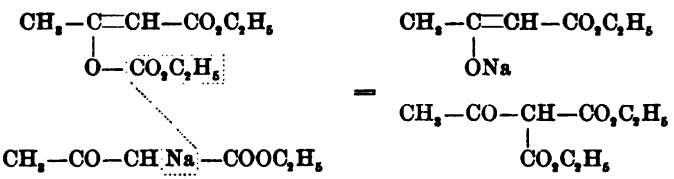
In analoger Weise wurde aus Acetessigsäuremethyläther der *Diacetessigsäuremethyläther*, $(CH_3-CO)_2CH-CO_2CH_3$ (F. 22—23°; K. 101—102° bei 20 mm; K. 196 bis 198°; glänzende Krystalle, resp. wasserhelle Fl., giebt wie der Äthyläther mit Fe_2Cl_6 Rotfärbung) gewonnen und auch mittels des Kupfersalzes, $(C_7H_9O_4)_2Cu$, gereinigt.

Bei Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Natrium-, resp. Kaliumacetylaceton entsteht als Hauptprodukt *Acetylaceton-(O)-carbonsäureäthyläther*, $CH_3CO-CH=C(CH_3)-O-CO_2C_2H_5$ (K. 221—224°, farbloses Öl; mit Fe_2Cl_6 keine Rotfärbung) und in geringerer Menge Diacetessigäther (K. 208—210°; Kupfersalz, F. 151).

Chlorkohlensäuremethyläther giebt mit Natriumacetylaceton analog als Hauptprod. *Acetylaceton-(O)-carbonsäuremethyläther* (K. 115—120° bei 18 mm, Fl.) und ungefähr ein Viertel der Gesamtmenge Diacetessigsäuremethyläther (K. 194—198°; F. 22—23°).

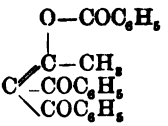
Es wird daher bei der Einw. von Chlorkohlensäureäther auf Natracetessigäther sowohl wie auf Natriumacetylaceton zugleich ein O- und ein C-Carbonsäureäther, der erstere als Hauptprod., gebildet, wobei vielleicht primär entstandener O-Carbonsäureäther in den C-Carbonsäureäther umgewandelt wird:

$$\begin{matrix} CH_3-C=CH-CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad O-CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad \diagdown \\ CH_3-CO-CH\,Na-COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3-C=CH-CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad ONa \\ CH_3-CO-CH-CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

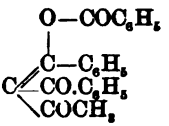


II. Über die Einw. von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze des Acetylacetons und des Benzoylacetons (bearbeitet zum Teil in Gemeinschaft mit **A. Smith**). Bei der Einw. (zunächst Eiskühlung, dann gewöhnliche Temperatur) von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylaceton (in Ä. suspendiert) resultieren neben

viel freiem Monobenzoylaceton, *Dibenzoylaceton*, $HC(COCH_3)(COC_6H_5)_2$, und ein neutraler öliger Körper, ein Tribenzoylaceton. Letzterer zers. sich mit alkoh. Natriumäthylat in äther. Lsg. in Benzoësäureäther und das Natriumsalz des Dibenzoylacetons, wonach der neutrale Körper eines der beiden möglichen *O-benzoylierten Dibenzoylacetone*:



oder



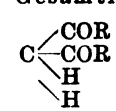
ist. Das Dibenzoylaceton ist eine starke Säure und zeigt alle die von E. Fischer u. Bülow an demselben beobachteten Eigenschaften. Dasselbe wird durch Erwärmen mit verd. Alkalien wie auch mit A. und Salzsäure in Alkaliacetat, resp. Essigäther u. Dibenzoylmethan gespalten. Beim Umkrystallisieren aus h. A. geht das *Dibenzoylaceton* (F. 101—102°, erweicht bei ca. 85°? Prismen aus h. Lg., fast geruchlos) in *Isodibenzoylaceton*, $C_{17}H_{14}O_3$ (F. 107—110°, beim raschen Erhitzen F. 109—112°, Nadeln aus sd. A.; schwerer l. als das ursprüngliche Triketon) über. Dieses giebt mit A. und $FeCl_3$ keine Rotfärbung, mit A. u. Kupferacetat keine direkte Fällung von Kupfersalz und wird leicht in das ursprüngliche Triketon zurückverwandelt. Glatt u. schon bei gewöhnlicher Temperatur geschieht dieses beim Behandeln des Isodibenzoylacetons (selbst in sehr verd. Lsg.) mit Natriumäthylat. Die Ursache der Isomerie ist noch nicht aufgeklärt.

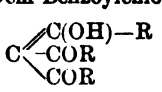
In analoger Weise wurden bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 2 Mol. Kaliumacetylaceton das *C-benzoylierte Acetylaceton* (*Benzoyldiacetylmethan*), $HC(COCH_3)_2(COC_6H_5)$ [F. 34—35°, weiße, krystallin. Masse, swl. in W.; ll. in A. etc.; *Kupfersalz* desselben $(C_{12}H_{11}O_3)_2Cu$, F. 224—225°], und eine neutrale Verb., das *dibenzoylierte Acetylaceton*, $C_5H_6O_3(C_7H_5O)_2$ (F. 102—103°, Prismen und Täfelchen aus Lg.) erhalten. Letzteres ist ein zugleich C- u. O-benzoyliertes Acetylaceton, $C_6H_5CO—O—C(CH_3)=C(COCH_3)(COC_6H_5)$, u. entsteht in größerer Menge bei Anwendung der doppelten Menge Benzoylchlorids.

Das C-Benzoylacetylaceton wird durch Alkalien in Benzoylaceton und Essigsäure gespalten, und ergiebt sich aus den Spaltungen, daß man, vom Acetylaceton (Diacetylmethan) ausgehend, durch alternierende Benzoylierung u. Spaltung eine Acetylgruppe nach der anderen durch Benzoyl verdrängen und so schließlich Tribenzoylmethan erhalten kann. Befindet sich an demselben Kohlenstoffatom zugleich Acetyl und Benzoyl, so findet bei der alkal. Spaltung immer erst Loslösung der Acetylgruppe in Form von Essigsäure statt. Bei der Einführung von zwei Benzoylgruppen in ein 1,3-Diketon wird die erste an den Kohlenstoff, die zweite an den Sauerstoff treten.

Aus der Zerlegung des zweifach benzoylierten Benzoylacetons mittels Natriumäthylats in Benzoësäureäther u. Dibenzoylaceton ergiebt sich, daß das eine Benzoyl (das zuletzt eingeführte u. zuerst ausgetretene) an Sauerstoff gebunden ist.

Gesamtresultat: Dem Benzoylchlorid gegenüber verhalten sich die Alkalisalze der 1,3-Diketone wie Abkömmlinge der Form (I), dagegen reagieren die Salze des monobenzoylierten Produktes mit einem zweiten Mol. Benzoylchlorid wie Derivate der hydroxylhaltigen Form (II). Bei den diacylierten Methanen tritt die Neigung zur Umlagerung in die Hydroxylform um so mehr hervor, je negativer die mit dem Kohlenstoff verbundenen Acylreste sind, und wächst die Tendenz zur Umlagerung auch mit der Zahl der Acylreste.

I 

II 

Die triacylierten Methane werden, selbst wenn sie nur Radikale von mittlerer

Negativität enthalten, in ihrem Verhalten wahrscheinlich ganz den Oxymethylenverbb. entsprechen. (LIEBIG's Ann. **277**. 162—206. 23/9. [24/7.].) WACHTER.

Charles Lauth, *Über die carboxylierten Derivate des Dimethylanilins (Dimethylamidobenzoësäuren). o-Dimethylamidobenzoësäure*, lange Nadeln, F. 175°, l. in 500 Tln. k. W., ll. in A., Ä. und Bzl., entsteht durch Einw. von Jodmethyl auf o-amidobenzoësaures Natrium, neben ihrem quaternären Ammoniumjodid. Ihre Lsgg. fluoreszieren blau. Mit Diazokörpern bildet die o-Dimethylamidobenzoësäure gelbe bis orange bis braune, mit Tetramethyldiamidobenzhydrol einen violetten, mit Benzaldehyd und Metanitrobenzaldehyd schön blaue Farbstoffe. Bei der Oxydation entsteht ein rotvioletter Farbstoff, $H_2N.COOH.C_6H_3.C(OH)(C_6H_3.COOH.N[CH_3]_2)_2$. — *p-Dimethylamidobenzoësäure* giebt bei der Oxydation keinen Farbstoff, mit Kondensationsagenzien (Hydrol, Benzaldehyd) giebt sie wohl Farbstoffe, aber unter Verlust der Carboxylgruppe. — *m-Dimethylamidobenzoësäure* giebt weder bei der Oxydation, noch bei der Rk. mit Aldehyden Farbstoffe; mit Hydrol entsteht ein Farbstoff in Spuren. (C. r. **117**. II. 581—83. 30/10. College de France. Lab. v. M. SCHÜTZENBERGER.) FROMM.

Attilio Purgotti, *Reduktionsprodukte des Benzilhydraxons*. Man erhält dabei, wie Vf. früher gezeigt hat (vergl. **93**. I. 571) eine Base von der Formel $C_{14}H_{15}N$, dabei entstehen gleichzeitig geringe Mengen von Dibenzyl. Die Base bildet eine farblose, aromatisch riechende Fl., K. 310—311°, von stark alkal. Eigenschaften, die an der Luft CO_2 anzieht u. die den primären Aminen charakteristischen Rkk. zeigt. Vf. beschreibt die Darst. und Eigenschaften einiger Salze der Base. In seiner ersten Mitteilung hat Vf. der Base die Formel $\begin{matrix}C_6H_5.CH.NH_2\\ C_6H_5.CH_2\end{matrix}$ gegeben. Ist dieselbe richtig, so mufste durch Einw. von salpetriger Säure daraus das schon lange bekannte Phenylbenzylcarbinol, $\begin{matrix}C_6H_5.CH.OH\\ C_6H_5.CH_2\end{matrix}$, entstehen, was auch durch den Versuch sich nachweisen liefs. Die Base ist somit *symmetrisches Diphenyläthylamin*. Vf. hat aus derselben noch *Diphenyläthyloxamid* (I) *Acetylphenyläthylamin* (II) und *Monodiphenyläthylharnstoff* (III) dargestellt.

I $\left[\begin{matrix}C_6H_5.CH.NH\\ C_6H_5.CH_2\end{matrix}\right]^2 C_2O_2$ II $\begin{matrix}C_6H_5.CH.NHCOCH_3\\ C_6H_5.CH_2\end{matrix}$ III $CO\begin{matrix}<NH_2\\ NH.CH.C_6H_5\\ \quad\quad\quad|\\ \quad\quad CH_2.C_6H_5\end{matrix}$

(Gaz. chim. ital. **23**. II. 225—31. 30/9. Pavia.) SACHSSE.

G. Minunni und **G. Ortoleva**, *Konstitution der Amidderivate des Hydroxylamins*. II. Mitteilung: *Konstitution der Dibenzhydroxamsäure* (Forts. von **91**. I. 54). Für diese Säure sind die folgenden Formeln vorgeschlagen:

I $N\begin{matrix}<COC_6H_5\\ <H\\ <O.COC_6H_5\end{matrix}$ und II $C_6H_5.C\begin{matrix}<NO.COC_6H_5\\ <OH\end{matrix}$

Nach der ersten Formel erscheint die Dibenzhydroxamsäure als ein Dibenzoylhydroxylamin, nach der zweiten als eine Benzenylverb. mit nur einem Benzoyl. Eine Verb. von der Formel I müfste nach bekannten Thatsachen mit Phenylhydrazin im Sinne der folgenden Gleichung reagieren:

$$N\begin{matrix}<CO.C_6H_5\\ <H\\ <O.CO.C_6H_5\end{matrix} + 2H_2N.NH.C_6H_5 = 2C_6H_5.CO.NH.NHC_6H_5 + H_2NOH,$$

oder sie müfste, was weniger wahrscheinlich ist, β-β-Dibenzoylphenylhydrazin geben nach der Gleichung:

$$N\begin{<}\begin{matrix}CO.C_6H_5\\H\\O.CO.C_6H_5\end{matrix} + H_2N.NH.C_6H_5 = \begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}>N.NH.C_6H_5 + H_2NOH.$$

In ganz anderem Sinne müfste dagegen eine Verb. von der Formel II reagieren. Aus der Unters. von MINUNNI und CORSELLI (92. II. 904) weifs man, dafs Phenylhydrazin leicht auf Benzoylderivate der Oxime reagiert, wobei Hydroxylamin, Benzoylphenylhydrazin u. das dem angewandten Oxim entsprechende Hydrazon entsteht. Bei Ggw. der Gruppe $NO.COC_6H_5$ in der Dibenzhydroxamsäure müfste diese daher mit Phenylhydrazin nach folgender Gleichung reagieren:

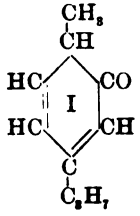
$$C_6H_5.C\begin{<}\begin{matrix}NO.COC_6H_5\\OH\end{matrix} + H_2N.NH.C_6H_5 = C_6H_5\begin{<}\begin{matrix}N.NH.C_6H_5\\OH\end{matrix} + H_2NOH + C_6H_5CO.NH.NHC_6H_5.$$

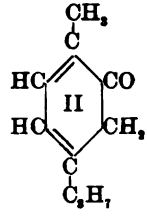
Das Resultat der Verss. spricht augenscheinlich gegen die Benzenylformel II. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Dibenzhydroxamsäure bei einer Temperatur unter 100° wurde aufser den Zersetzungsprodd. des Hydroxylamins ausschliefslich β-Benzoylphenylhydrazin erhalten. Durch Einw. von Anilin und p-Toluidin unter denselben Verhältnissen entstand Benzoylanilid, bez. Benzoyl-p-toluid. Diese Thatsachen sprechen nach aller Wahrscheinlichkeit für die Strukturformel I. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 237—44. 30/9. Palermo.) SACHSSE.

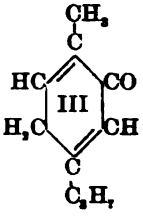
G. Minunni und **G. Ortoleva**, *Zwei neuere Arbeiten über Benziloxime.* Die Abhandlung enthält eine Verteidigung gegen die Einwürfe, die den Vff. von AUWERS und SIEGFELD (**93**. I. 937) und von CLAUS (**93**. I. 569) gemacht worden sind. (Gaz. chim. ital. **23**. 244—48. 30/9. Palermo.) SACHSSE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (26. Abhdlg.) Eine Anzahl von Terpenen und Terpenderivaten läfst sich von Hydro-p-cymolen herleiten. Zur Bezeichnung der Stellung des Sauerstoffes, der Äthylenbindung etc. in diesen Substanzen erhält das Kohlenstoffatom des cyclischen Systems, welches die Methylgruppe trägt, die Zahl 1, und erfolgt die Benennung der anderen im Sinne der Bewegung des Uhrzeigers. Ferner unterscheidet Vf. α- und β-Ketoderivate der Hydrocymole, und zwar sind α-Ketoverbb. diejenigen, in denen das Carbonyl dem Methyl benachbart ist, während es in den β-Verbb. dem Propyl zunächst sich befindet.

I. Von *Ketodihydro-p-cymolen* (Carvone), $C_{10}H_{14}O$, hat man, abgesehen von physikalischen Isomeren, für die α- und β-Ketone je drei Isomere anzunehmen, welche ihren bindungsisomeren Terpenen analog in den Eigenschaften von einander abweichen werden. Den drei möglichen α-Ketonen kommen folgende Konstitutionsformeln zu:



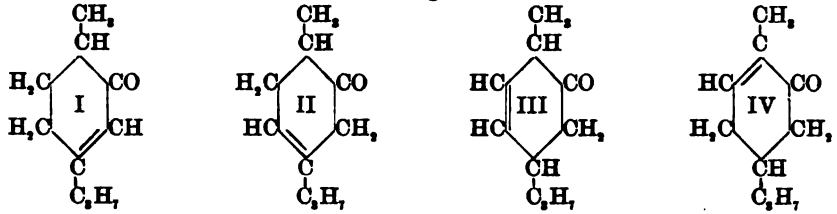




Von diesen Verbb. ist bis jetzt nur (I) das α-Keto-$\Delta^{3,5}$-dihydro-p-cymol (gewöhnliches Carvon, resp. Carvol), u. zwar, entsprechend dem asymmetrischen Kohlenstoffatom, in seiner *d*-, l- und i-Form bekannt. Das Rechts-Carvon (künstlich aus l-Limonen) findet sich im Kümmelöl u. das Links-Carvon (künstlich aus *d*-Limonen) im Krauseminzöl. Das i-Carvon wurde synthetisch aus Dipenten gewonnen.

Die durch Reduktion der Carvone zu erwartenden *Carveole* (Alkohole), $C_{10}H_{15}OH$, waren bis jetzt unbekannt, und gehört vielleicht hierzu ein vom Vf. gewonnenes Spaltungsprodd. $C_{10}H_{16}O$ (K. 231—233°; s. u.), das sich aber dann in das Keton (Dihydrocarvon) $C_{10}H_{16}O$ umlagert.

II. *Ketotetrahydro-p-cymole* (Dihydrocarvone), $C_{10}H_{16}O$. Von diesen sind vier α- und β-Verbb. in je optischen aktiven Formen, also mindestens 24 Modifikationen denkbar. Den vier α-Ketonen kommen folgende Formeln zu.



Aufser der Verb. (I) (**93**. I. 1020) stellte Vf. eine zweite isomere Substanz $C_{10}H_{16}O$ (s. u.) her.

Den isomeren α- und β-Ketotetrahydrocymolen entsprechen mindestens ebensoviele *Oxytetrahydrocymole (Dihydrocarveole)*, $C_{10}H_{18}O$. Mit den eigentlichen Dihydrocarveolen ist wahrscheinlich das Terpineol isomer, während die gesättigten Alkohole, das Borneol u. der Fenchylalkohol zu einer anderen Verbindungsgruppe gehören.

III. *Ketohexahydro-p-cymole*, $C_{10}H_{18}O$, sind nur zwei chemisch isomere, mit α- und β-Stellung des Sauerstoffatomes denkbar, und auch bekannt: 1. α-Verb. (v. Baeyer, **93**. I. 942). — 2. β-Verb. (Menthon) in geometrisch Isomeren (Beckmann, **89**. I. 515). Vf. fand, dafs das Links-Menthonoxim (β-Ketoximhexahydrocymol) sich in eine andere isomere, gleichfalls linksdrehende Verb. überführen läfst (27. Abhandlung), und dafs das inaktive *Ketoxim*, $C_{10}H_{18}NOH$ (F. 105°, Nadeln aus PAe.) der α-Reihe durch Behandeln der Chloroformlsg. mit PCl_5 und Durchschütteln mit W. in *α-Isoxim*, $C_{10}H_{18}NOH$ (F. 51—52°, krystallinisch, geht beim kurzen Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Lsg., ohne Keton zu regenerieren) übergeht, das seinerseits beim Erhitzen über F. (auf 100—110°) eine weitere Modifikation, das *β-Isoxim*, $C_{10}H_{18}NOH$, (F. 104°, beständig gegen heifse verd. Schwefelsäure) liefert.

Es lassen sich demnach cyclische Ketone leicht in isomere Modifikationen überführen (s. auch 27. Abhandlg.).

Oxyhexahydrocymole, $C_{10}H_{20}O$, sind vier chemisch isomere möglich, von welchen die mit OH am Kohlenstoffatom 1 und 4 noch unbekannt sind. Oxy-(3-)hexahydrocymol ist das Menthol.

Die geometrisch Isomeren sind in allen physikalischen Eigenschaften auffallend verschieden, was besonders für die den Mentholen analogen Amido-(3-)hexahydrocymole (Menthylamine) nachgewiesen ist (S. 717).

Über das erste Amido-(2-)hexahydrocymol (s. u.).

IV. Durch gleichzeitigen Ersatz von Wasserstoff an mehreren Kohlenstoffatomen durch OH oder O komplizieren sich die Verhältnisse, u. können z. B. unter Wasseraustritt Anhydride entstehen. Hierher gehören: Das Terpin (Dioxyhexahydrocymol), $C_{10}H_{18}(OH)_2$, u. dessen Anhydrid, das Cineol, $C_{10}H_{18}O$, ferner das ungesättigte Oxyd, das Pinol, $C_{10}H_{16}O$ (**89**. II. 976; **91**. I. 77).

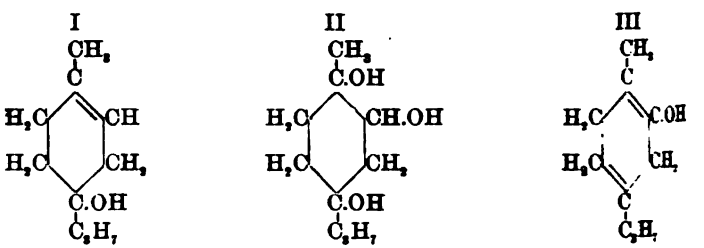
Die mehrfach hydroxylierten Verbb. mit sekundären Alkoholgruppen werden bei der Oxydation Oxyketone oder Diketone liefern können.

Weitere Resultate: Das bei der Oxydation des *Terpineols* (wahrscheinlich I), $C_{10}H_{18}O$, glatt entstehende *Trioxyhexahydro-p-cymol* (wahrscheinlich II), $C_{10}H_{20}O_3$ (F. 121—122°; S. 444), liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure unter Wasserabspaltung, wie erwartet, *p-Cymol*, $C_{10}H_{14}$ (K. ca. 175°), und als Hauptprod. einen

Körper $C_{10}H_{16}O$ (K. 231—233°, Öl, Geruch schwach an Carvon erinnernd; auf der Haut zerrieben haftender Pfefferminzgeruch). Letzterer Körper könnte, durch Antritt von 2 Mol. W. aus $C_{10}H_{20}O_3$ entstanden, ein *Alkohol*, $C_{10}H_{18}.OH$, und somit der erste Repräsentant der *Carveole* sein. Hiergegen spricht, daſs die Verb. durch die Oxydation nicht wesentlich verändert wird u. sich mit Hydroxylamin zu dem Oxim, $C_{10}H_{17}NO$ (F. 91—92°, dicke Prismen aus verd. Methylalkohol), vereinigt. Dies Oxim verbindet sich mit einem weiteren Mol. NH_2OH zu dem Körper $C_{10}H_{18}N_2O_2$ (F. 162—163°, glasglänzende Krystalle aus Essigäther).

Der Körper $C_{10}H_{16}O$ ist demnach ein Keton; man könnte jedoch auf Grund seines sonstigen Verhaltens ihn als ein *Carveol* (III), $C_{10}H_{15}OH$ ansprechen, welches nur unter dem Einfluſs bestimmter Agenzien leicht in das isomere Keton verwandelt wird. Für die Alkoholformel $C_{10}H_{15}(OH)|^{=}_{=}$ spricht der auffallend hohe Siedepunkt, das molekulare Brechungsvermögen, die Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff, daſs sich die Verb. mit Natriumdisulfit nicht vereinigt.

Das Terpineol, $C_{10}H_{17}.OH$, läſst sich in *Pinol*, $C_{10}H_{16}O|^{=}$ (K. 183—185°; D. 0,955, campherartig riechendes Öl) und *Pinolhydrat*, $C_{10}H_{18}O_2$ (F. 131°, groſse Krystalle aus W.) überführen. Aus Pinoldibromid entsteht durch Austausch von Br gegen OH glatt *Pinolglykol*, $C_{10}H_{16}O(OH)_2$ (**91**. I. 77; **92**. I. 942). Es läſst sich nun die bei der Oxydation des Trioxyhexahydrocymols mit Chromsäure quantitativ entstehende Verb. $C_{10}H_{16}O_3$ (F. 62—63°; S. 444) glatt in *Terpenylsäure*, $C_8H_{12}O_4 + H_2O$ (F. 87°, groſse Krystalle aus W.; wenn wasserfrei F. 90°) mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. überführen, was somit auch für das Terpineol gilt. Da aber Terpenylsäure auch nicht aus Pinolhydrat und aus dem Pinolglykol, $C_{10}H_{18}O_2$, erhalten werden kann (**91**. I. 77), so ist der Zusammenhang zwischen den Verbindungen $C_{10}H_{20}O_3$, $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{10}H_{16}O_3$, wenigstens nach einer Richtung erwiesen.



Die Verbb. $C_{10}H_{20}O_3$ und $C_{10}H_{16}O_3$ liefern in alkal. Lsg. mit Brom Tetrabromkohlenstoff. Das gleiche Verhalten zeigen Pinolglykol, $C_{10}H_{18}O_2$, Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, und zugleich langsamer die Terebinsäure.

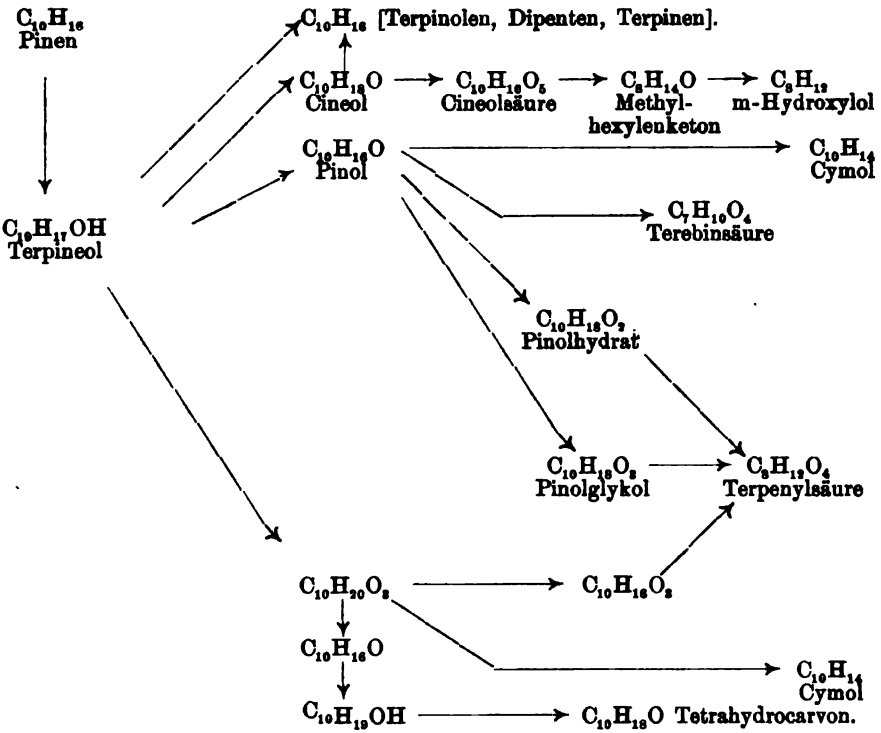
Derivate des Terpineols: 1. *Nitrosochlorid*, $C_{10}H_{18}O.NOCl$ (wollige Nadeln aus h. Methylalkohol, sehr beständig), mittels Äthylnitrit und HCl in Eg., gibt mit Aminen folgende Nitrolamine. — 2. *Terpineolnitrolpiperidid*, $C_{10}H_{17}(OH)NO.NC_5H_{10}$ (F. 159—160°, Nadeln aus h. Methylalkohol; Prismen aus Ä.). — 3. *Terpineolnitrolanilid*, $C_{10}H_{17}(OH)NO.NH.C_6H_5$ (F. 155—156°, farbl. Prismen aus A.).

Obiges Dihydrocarvon (oder Carveol?), $C_{10}H_{16}O$ (K. 231—233°), giebt beim Behandeln der alkoh. Lsg. mit metallischem Natrium *Oxy(2)-hexahydro-p-cymol* (Tetrahydrocarveol), $C_{10}H_{19}OH$ (K. 220° ohne Zers., sehr dickflüssig; l. in W.), welcher Alkohol durch Chromsäure zu *α-Ketohexahydro-p-cymol* (Tetrahydrocarvon), $C_{10}H_{18}O$ (K. 220—221°, Öl; D^{20}. 0,904, optisch inaktiv), oxydiert wird. Das *Oxim*, $C_{10}H_{17}NOH$ (F. 105°), des letzteren (s. auch oben) wird in alkoh. Lsg. mittels Natrium zu *i-Amido(2)-hexahydrocymol*, $C_{10}H_{19}NH_2$ (K. 211—212°, Fl.), reduziert, welches mit dem l- und d-Amido(3)-hexahydrocymol (L- und R-Menthylamin) völlig verschieden und höchstwahrscheinlich ein inaktives *Tetrahydrocarvylamin* ist.

Derivate des i-Amido(2)-hexahydrocymols, $C_{10}H_{19}NH_2$: 1. *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{21}N.HCl$ (F. 221—222°, aus h. W.; unl. in Ä.). — 2. *Formylverbindung*, $C_{10}H_{19}NH.COH$ (F. 61—62°). — 3. *Acetylverbindung*, $C_{10}H_{19}NH.COCH_3$ (F. 124—125°, wollige Nädelchen aus verd. A.). — 4. *Phenylsulfoharnstoff*, $C_6H_5NH—CS—NH.C_{10}H_{19}$ (F. 117°, weiße Nadeln aus Methylalkohol), mittels Phenylsenföls. — 5. *Harnstoffderivat*, $NH_2—CO—NH.C_{10}H_{19}$ (F. 193—194°, glzd. Blätter oder Nadeln aus Methylalkohol).

Hält man an obiger Konstitutionsformel (I) des Terpineols fest, wogegen nach den Entwicklungen des Vfs. Verschiedenes spricht, so gelangt man zu einer Formulierung der isomeren KW-stoffe Dipenten ($\Delta^{1,5}$?), Terpinolen ($\Delta^{1,4}$, möglich) und Terpinen ($\Delta^{2,5}$?).

In folgender Tabelle sind die Übergänge, welche Vf. vom inaktiven Terpineol aus nachwies, zusammengestellt:



Aus *Pinylamin*, $C_{10}H_{15}NH_2$ (**92**. I. 942), wurde durch Diazotieren u. Erwärmen mit W. ein sekundärer Alkohol, $C_{10}H_{16}O$ (K. 215—218°, Öl, Geruch terpentinartig), gewonnen. Das aus diesem durch Oxydation erhaltene Keton vereinigt sich leicht mit Hydroxylamin zu einem neuen isomeren *Carvoxim*, $C_{10}H_{14}NOH$ (F. 98°).

Eine weitere neue Verb. der Zus. $C_{10}H_{16}O$ (K. 196—199°), vermutlich ein ungesättigtes Oxyd, wurde bei der Spaltung des Oxydationsprod. des Dihydrocarveols (Erwärmen mit verd. Schwefelsäure) erhalten. Cymol wurde hierbei nicht gefunden.

Es lassen sich nun vier Hauptgruppen cyklischer Verbb. der Zus. $C_{10}H_{16}O$ unterscheiden: I. Gruppe. *Gesättigte Ketone:* Campher, Fenchon und vielleicht Thujon. — II. Gruppe. *Ungesättigte Ketone:* Pulegon, drei Hydrocarvone, und zwar zwei der para- (**93**. I. 1020) und eines der meta-Reihe (S. 42). — III. Gruppe. *Ungesättigte Alkohole:* Oxydihydrocymole. — IV. Gruppe. *Ungesättigte Oxyde:* Pinol u. vielleicht

obige Verb. vom K. 196—199°. Die Verbb. der zweiten Gruppe sieden erheblich höher, als die der ersten und vierten. Die Verbb. der vierten Gruppe haben ein besonders hohes spezifisches Gewicht. (LIEBIG's Ann. **277**. 105—154. 23/9. [4/8.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* (27. Abhandl.) *Über das Verhalten cyklischer Ketone.* Campheroxim und Fenchonoxim regenerieren, abweichend von den sonst bekannten Oximen cyklischer Ketone, bei Behandlung mit verd. Mineralsäuren nicht die Ketone, sondern liefern unter Wasserabspaltung Nitrile. In letzteren ist ein Kohlenstoffring mit einer Äthylenbindung anzunehmen (**92**. II. 174), während die Muttersubstanzen gesättigt sind. Bei der Anhydrisierung kann sich entweder ein Kohlenstoffring im Campher und Fenchon öffnen und sich in anderer Weise wieder schließen, oder es wird bei eventuell vorhandenem Doppelring der eine Ring gesprengt, und schließt sich dann eine ungesättigte Seitenkette an den bleibenden Ring an.

Die Verss. des Vfs. zeigten nun, daß auch andere cyklische Ketonoxime durch energisch Wasser entziehende Mittel (P_2O_5) in Nitrile verwandelt werden. Ferner ergab die Unters. hinsichtlich der Isomerisationsfähigkeit cyklischer Ketoxime, daß außer dem α-Ketoximhexahydrocymol (s. 26. Abhandlung) auch andere cyklische Oxime sich in Isoverbb. verwandeln lassen.

I. *Umwandlungen des l-Menthonoxims* (mitbearbeitet von **F. E. Tuttle**). L-Menthonoxim (10 g) (F. 59°) reagiert in Chlf. (75 ccm) mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) lebhaft unter HCl-Entwicklung und giebt nach dem Schütteln mit W. *Iso-l-menthonoxim*, $C_{10}H_{18}NOH$ (F. 119—120°; K. 295°, lange Nadeln aus A. und viel W.; ll. in A., Essigäther, Säuren; linksdrehend, $[\alpha]_D = -52{,}25°$). Dieses wird beim Kochen mit verd. Säuren nicht verändert, addiert nicht Brom und liefert mit HCl-Gas in äth. Lsg. einen Nd. von $C_{10}H_{18}NOH.HCl$ (F. 91—93°, weiße Kryställchen aus Ä.).

Mit P_2O_5 (1 Mol.) gelinde erwärmt, reagiert l-Menthonoxim gegen 70° heftig unter Bildung des *Nitrils*, $C_9H_{17}.CN$ (K. 220—222°, wasserklares Öl von intensivem Citronengeruch, auch nitrilartig riechend). Das Nitril ist ungesättigt und liefert in alkoh. Lsg., mit Na reduziert, ein Basengemisch, worunter als Hauptprod. eine vom Menthylamin völlig verschiedene Base (K. 210—215°).

Auch das mit dem Menthonoxim Isomere, $C_{10}H_{18}NOH$ (F. 105°, s. 26. Abhandl.), läßt sich in ein Nitril überführen.

II. *Umwandlung des Thujonoxims.* Das *Thujonoxim* (F. 54—55°) liefert bei der Behandlung mit PCl_5 und Zerlegung des dabei vermutlich entstandenen Chlorids mit W. oder Alkali den isomeren Körper $C_{10}H_{17}NO$ (F. ca. 90°, schwerer l. als Thujonoxim). Mit P_2O_5 gelinde erwärmt, resultiert aus dem Oxim (F. 54—55°) ein *Nitril*, welches wie Fenchonitril riecht und mit konz. Salzsäure ein krystallisiertes Chlorhydrat liefert, das mit Natronlauge in die Komponenten zerfällt.

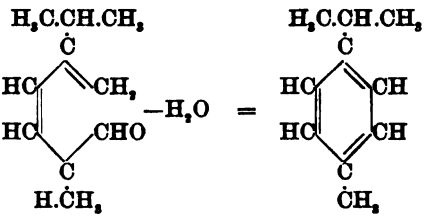
III. *Über Pulegonoxim.* Pulegon giebt mit Hydroxylamin bei genauer Einhaltung der vom Vf. zur Darst. der Oxime angegebenen Bedingungen ein normales, schön krystallisierendes *Oxim*, $C_{10}H_{17}NO$ (F. 118—119°, sintert vorher; durchsichtige Prismen aus Ä. oder PAe.). Beim Erwärmen des Oxims mit verd. Schwefelsäure wird sofort Pulegon regeneriert. Mit metallischem Natrium reduziert, entsteht aus dem Pulegonoxim (alkoh. Lsg.) eine Base, welche sehr wahrscheinlich L-Menthylamin (s. S. 717) ist. (LIEBIG's Ann. **277**. 154—61. 23/9. [4/8.] Göttingen. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ph. Barbier, *Über die acyklischen Isomeren des Borneols.* Dem *Licareol*, K. 198—199°, D^0. 0,8819, Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -18° 21'$, schreibt Vf. die Formel

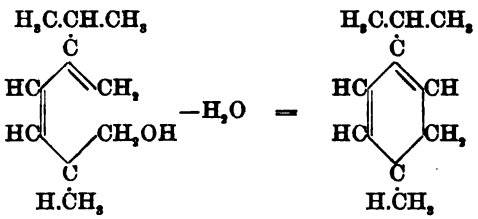
$H_2C : C.CH : CH.CH.CH_2OH$
$H_2C : \dot{C}H.CH_2 \quad \dot{C}H_2$

auf Grund der im Folgenden beschriebenen Rkk. zu. Durch die berechnete Menge von Chromschwefelsäuregemisch wird das Licareol zu

seinem Aldehyd, dem *Licareal*, K_{20}. 118—122°, D^0. 0,9119, oxydiert. Licareal verbindet sich mit Natriumdisulfit, reduziert ammoniakal. Silberlsg. giebt mit Hydroxylamin ein Oxim, K_{15}. 150°, welches durch Acetanhydrid in das Nitril der Licarsäure, K_{15}. 138—140°, übergeht. Letzteres wird durch alkoh. KOH zu Licarsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, verseift. Mit Phosphorpentachlorid behandelt, geht das Licareal nach folgender Gleichung in p-Cymol über:



Bei Einw. größerer Mengen des Oxydationsmittels entstehen aus dem Licareol CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Terebinsäure u. wahrscheinlich Isobuttersäure. Brom verwandelt das Licareol in ein Tetrabromid, $C_{10}H_{18}Br_4O$, Salzsäure in ein Dichlorhydrat, D^0. 1,0446, welches flüssig ist und bei der Behandlung mit geschmolzenem Natriumacetat in Eg. in Dipenten, $C_{10}H_{16}$, übergeht. Mit Na und Jodmethyl oder Jodäthyl entstehen aus dem Licareol Licarylmethyläther, K. 189—192°, und Licaryläthyläther, K. 210°. Mit Essigsäureanhydrid bei 140—150° giebt das Licareol 1. einen KW-stoff $C_{10}H_{16}$, *Licaren*, K. 176—178°; 2. einen Essigäther, $C_{10}H_{17}O.C_2H_3O$, K. 241 bis 243°, und 3. einen Äther, $(C_{10}H_{17})_2O$, K. gegen 320°. *Licaren* entsteht aus dem Licareol durch Entziehung von W.



Das Licaren, D^0. 0,8445, sein Drehungsvermögen $\alpha_D = +7^0\,51'$, verbindet sich mit Br zu zwei Tetrabromiden und giebt bei der Oxydation Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$, neben Essigsäure. Mit Äthylnitrit und HCl wird das Licaren in ein Nitrosochlorür verwandelt, welches durch Erwärmen mit alkoh. KOH in Carvoxim, F. 72°, übergeht. Der oben erwähnte Essigäther, D^0. 0,9298, geht bei der Verseifung in das dem Licareol stereoisomere *Licarhodol*, K_{17}. 126°, D^0. 0,8956, über, dessen Derivate mit denen des Licareols identisch sind. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 802—11. 5/11.) FROMM.

Menotti Zenoni, *Einwirkung von β-Naphtol und α- und β-Naphtylamin auf Nitrobenzaldehyde. o-Nitrobenzaldehyd und β-Naphtol.* Man läßt beide Substanzen, in Eg. gel., mit etwas konz. Schwefelsäure mehrere Tage stehen, wobei sich Krystalle abscheiden, welche bei 207° schm. Die neue Verb. ist unl. in Bzl. und Ligroin, wl. in A., l. in Ä. und Chlf., swl. in verd., k. Alkalien, l. in denselben beim Erwärmen, worauf beim Erkalten eine flockige Substanz herausfällt, die offenbar eine Alkalinaphtolverb. ist. Vf. nennt die Verb. *o-Nitrobenzol-β-dinaphtolmethan*, $C_6H_4NO_2.CH(C_{10}H_6OH)_2$. — Erhitzt man die essigsaure Lsg. von β-Naphtol und o-Nitrobenzaldehyd bei Ggw. von konz. Schwefelsäure einige Minuten zum Sieden, so erhält man das *Oxyd* $C_6H_4NO_2.CH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3316). Dasselbe bildet schöne blaßgrüne Krystalle, die sich beim Erhitzen zers.

m-Nitrobenzaldehyd und β-Naphtol. Die Kondensation gelingt hier auch mit konz. Salzsäure. Das erhaltene *m-Nitrobenzol-β-dinaphtolmethan* schm. bei 184° und bildet ebenfalls eine Alkaliverb., welche in goldgelben Krystallen mit metallischem Glanz krystallisiert, sich aber so leicht verändert, daß sie nicht analysiert werden konnte. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid giebt das Nitrobenzoldinaphtolmethan die *Diacetylverbindung*, $C_6H_4NO_2.CH(C_{10}H_6O.CH_3CO)_2$, F. 242°. Das der m-Verb. entsprechende *Oxyd* erhält man in derselben Weise, wie das oben erwähnte Oxyd der o-Verb. Dasselbe bildet silberglänzende Schüppchen, die bei 220° schm.

p-Nitrobenzaldehyd und β-Naphtol. Mit HCl erfolgt hier in der Kälte keine Kondensation, beim Erhitzen bildet sich das Oxyd, das über 260°, ohne zu schm., sich zers. Mit Schwefelsäure als Kondensationsmittel entsteht ebenfalls das Oxyd.

Naphtylamine und Nitrobenzaldehyde. Die Kondensation erfolgt hier sofort und ohne sonstige Hilfsmittel, das Prod. hat die Formel $C_6H_4NO_2.CH(C_{10}H_6NH_2)_2$. Vf. beschreibt das *p-Nitrobenzal-α-naphtylamin*, das *o-Nitrobenzal-α-naphtylamin*, das *m-Nitrobenzal-β-naphtylamin*, das *o-Nitrobenzal-β-naphtylamin* und das *p-Nitrobenzal-β-naphtylamin*. Es wurde auch versucht, zu einem zweiten, dem Nitrophenylhydronaphtakridin entsprechenden Kondensationsprod. zu gelangen, das sich aus Nitrobenzalnaphtylamin durch Elimination von NH_3 bilden mußte:

$$C_6H_4NO_2.CH<\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\C_{10}H_6NH_2\end{matrix} + HCl = NH_4Cl + C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\text{———}\\CH(C_6H_4NO_2)\end{matrix}>C_{10}H_6.$$

Die Verss. hierüber sind noch nicht ganz abgeschlossen. (Gaz. chim. ital. **23**. II. 215—24. 30/9. Livorno.) SACHSSE.

A. Ladenburg, *Über das Isoconicin.* Vf. erwidert auf die Kritik M. L. SIMON's über seine Arbeit (vergl. **93**. I. 538 u. 890). (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 801—2. 5/11.) FROMM.

Filippo Zecchini, *Rotationsvermögen des Coniins und seiner Salze.* Für Coniin allein (nicht in einer Fl. gelöst) fand Vf. $[\alpha]_D = +13{,}51°$ in Übereinstimmung mit den Angaben LADENBURG's. Das Drehungsvermögen von Coniinlsgg. oder von Lsgg. seiner Salze ist in allen Fällen nach rechts gerichtet. In A. und Bzl. ist das Rotationsvermögen geringer als im freien Zustande, steigt aber mit der Konzentration. In Wasser, in welchem das Coniin nur sehr wenig l. ist, ist das Rotationsvermögen sehr gering. Das Coniinacetat hat ebenfalls eine sehr geringe Rotation, den größten Wert hat man in Bzl.-Lsg., den geringsten in wss. Lsg. Das Chlor- u. Bromhydrat des Coniins haben in alkoh. u. wss. Lsg. dieselbe Rotation. Die Rotation in alkoh. Lsg. ist viel größer, als die in wss. Lsg. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **2**. 168 bis 173. [17/9.*].) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

A. G. Perkin und **J. J. Hummel**, *Die Farbstoffe von Rubia sikkimensis.* Die Pflanze ist der Rubia cordifolia (R. mungista, Munjeet) nahe verwandt, u. die Wurzel wird in Manipur und den Naga Hills zum Rotfärben verwandt. Durch Extraktion der Wurzel mit Alaunlsg. und Ansäuern entstanden Ndd., die in verd. Natronlauge gel. und mit Barytwasser versetzt wurden. Es schied sich ein Barytlack aus, der von der dunkelroten Lsg. abfiltriert und mit HCl zers. wurde. Das Prod. wurde mit verd. Essigsäure ausgekocht und aus A. umkrystallisiert. Es wurden so isoliert *Purpurin*, $C_{14}H_8O_5$, F. 253°, ferner eine bei 231° schm. Verb. der Formel $C_{15}H_8O_6$, welche mit dem aus Rubia mungista gewonnenen *Mungistin = Purpuroxanthincarbonsäure* identisch ist. Als letztes Prod. wurde ein in scharlachroten Nadeln krystallisierender Körper vom F. 201° und der Formel $C_{15}H_8O_6$ isoliert. Das Filtrat vom

Barytlack enthielt *Purpuroxanthin*. Aus Rubia mungista wurde aufser den schon bekannten Mungistin und Purpurin derselbe bei 202° schm. Körper $C_{15}H_8O_6$ isoliert, der auch in R. sikkimensis gefunden worden war, und aufserdem Purpuroxanthin. Die beiden Pflanzen stehen also auch chemisch in sehr naher Beziehung zu einander. (J. Chem. Soc. London **63**. 1157—60. Leeds. Oktober.) BODLÄNDER.

A. G. Perkin und **J. J. Hummel**, *Die Farbstoffe und anderen Bestandteile der Chaywurzel.* Die Chaywurzel oder „Chayaver" ist die Wurzel einer Rubiacee *Oldenlandia umbellata, Linn.* Die Pflanze bildet kleine Büsche oder Kräuter und wächst in Nordbirma und Ceylon, hauptsächlich aber in der Präsidentschaft Madras, südlich von Oriza. An der Malabar- und Coromandelküste wird sie angepflanzt u. an Stelle von Krapp zum Färben benutzt. Die Wurzel ist dem Krapp in mancher Beziehung ähnlich, da sie Ruberythrinsäure, Alizarin, Rubichlorsäure und Rohrzucker enthält; es fehlen aber von den Bestandteilen des Krapps Purpurin, Purpurin- und Purpuroxanthincarbonsäure, dagegen enthält sie beträchtliche Mengen gelber, krystallinischer Substanzen, die im Krapp nicht vorhanden sind.

Bei der *Extraktion* der Wurzel mit *wässeriger schwefliger Säure* werden erhalten: Chlororubin, Alizarin, ein Harz und drei gelbe krystalline Substanzen der Formeln $C_{16}H_{12}O_6$, $C_{16}H_{12}O_5$ und $C_{15}H_{10}O_4$. *Alizarin* wird, da die verwandten Farbstoffe, wie Purpurin etc., fehlen, leicht in reinem Zustande gewonnen, u. deshalb ist die Chaywurzel das beste natürliche Material zur Darst. grofser Mengen Alizarin. Von den *gelben Stoffen* ist der mit A. bezeichnete der Zus. $C_{16}H_{12}O_5$ am schwersten in A. l., bildet gelbe, dünne Nadeln vom F. 209° und sublimiert bei höherer Temperatur. Ein Ammoniumsalz des Körpers krystallisiert in scharlachroten Prismen u. zers. sich an der Luft. Durch Essigsäureanhydrid wird der Stoff in ein Monacetylderivat verwandelt, welches in hellgelben, bei 213—215° schm. Nadeln krystallisiert. Durch HNO_3 wird der Körper in Phtalsäure übergeführt, durch Dest. mit Zinkstaub in Anthracen, während er sich gegen Zinkstaub in alkal. Lsg. wie ein Anthrachinonderivat verhält. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 180° geht der Körper in einen Farbstoff der Formel $C_{14}H_8O_5$ über, welcher aus Nitrobenzol in orangeroten, bei 312 bis 313° schm. Nadeln krystallisiert und sich in konz. Alkalien mit grüner Farbe löst. Diese Substanz ist *Anthragallol*; dessen Triacetylderivat schm. bei 181—182°. Bei Behandlung mit HJ im ZEISEL'schen Apparat giebt die Substanz A der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5$ zwei Methylgruppen ab, u. sie ist demnach ein *Dimethyläther des Anthragallols.* Derselbe giebt bei Erhitzung mit H_2SO_4 oder HCl auf 150° oder beim Schmelzen mit Kali, bis Bläuung eintritt, einen Farbstoff der Formel $C_{15}H_{10}O_5$, welcher aus verd. A. in orangeroten Nadeln krystallisiert und sich in Alkalien mit blauer Farbe l., er wird durch Behandlung mit H_2SO_4 bei 180° leicht in Anthragallol verwandelt und ist demnach ein *Monomethyläther des Anthragallols.* Die Methyläther des Anthragallols sind bisher noch nicht dargestellt worden, wohl aber die Äthyläther; dem von LIEBERMANN und JELLINEK (**88**. 716) dargestellten Monoäthyläther, OH : OH : OC_2H_5 = 1 : 2 : 3 oder 3 : 2 : 1, ist der von den Vff. beschriebene Monomethyläther sehr ähnlich, hat also vermutlich dieselbe Konstitution.

Die der Substanz A isomere Substanz B bildet leichter l. Salze. Sie krystallisiert in gelben, bei 225—227° schm. Blättchen und läfst sich nur schwer sublimieren. Sie giebt gleichfalls bei der Behandlung mit HNO_3 Phtalsäure und bei der Destillation mit Zinkstaub Anthracen und verhält sich bei Reduktion in alkal. Lsg. wie ein Anthrachinonderivat. Im ZEISEL'schen Apparat mit HJ spaltet sie zwei Methylgruppen ab, giebt mit Essigsäureanhydrid ein aus A. in langen, gelben, bei 175° schm. Nadeln krystallisierendes Monacetylderivat und wird durch HCl oder H_2SO_4 bei 150° in *Anthragallol* übergeführt. Die Substanz B der Formel $C_{16}H_{12}O_5$ ist demnach ebenfalls ein *Dimethyläther des Anthragallols.*

Die dritte gelbe Substanz aus der Chaywurzel, Substanz C, hat die Formel $C_{15}H_{10}O_4$ und schm. bei 178—179°. Sie krystallisiert aus verd. A. in langen, orangefarbenen Nadeln, die 1 Mol. W. enthalten und dasselbe über H_2SO_4 abgeben. Das Ammoniumsalz krystallisiert in roten Nadeln und zers. sich an der Luft. Eine wss. Lsg. des Bariumsalzes geht beim Kochen allmählich in Bariumalizarat über; Alizarin kann aus der Substanz auch durch Kalischmelze oder durch Erhitzen mit H_2SO_4 oder HCl auf 150° erhalten werden. Der Körper enthält nur eine Methoxylgruppe und ist demnach ein Monomethyläther des Alizarins; er ist nicht identisch mit dem von SCHUNK dargestellten Monomethyläther. Essigsäureanhydrid verwandelt die Substanz C in ein bei 209—210° schm. Monoacetylderivat, welches aus A. in gelben Nadeln krystallisiert. — Die Substanz D, der vierte Bestandteil der gelben Mischung, welche durch SO_2 ausgezogen wird, ist harzartig, giebt beim Erhitzen mit H_2SO_4 auf 150° einen dem Alizarin wahrscheinlich identischen Körper und ist vielleicht der von SCHUNK dargestellte Monomethyläther des Alizarins.

Der Rückstand der Behandlung der Chaywurzel mit wss. SO_2 wurde mit *kochendem Kalkwasser* extrahiert, wobei von den beschriebenen Substanzen das bei 225—227° schm. Dimethylanthragallol B noch einmal erhalten wurde. Aufserdem fand sich in dem Kalkwasserauszuge *m-Hydroxyanthrachinon*, $C_{14}H_8O_3$, F. 301—302°, welches durch Schmelzen mit Kali bei 180° in Alizarin u. durch Essigsäureanhydrid in das bei 157° schm. Acetylderivat übergeführt wurde. Es ist möglich, dafs das m-Hydroxyanthrachinon nicht fertig gebildet in der Wurzel enthalten ist, sondern aus der Ruberythrinsäure durch Kalkwasser entstanden ist. Durch Kalkwasser wurde ferner noch eine kleine Menge einer gelben, bei 141—142° schm., aus Eg. in dünnen Nadeln krystallisierenden Substanz ausgezogen.

Durch *Alkohol* wurden aus Chaywurzel die drei oben beschriebenen gelben Substanzen A, B und C extrahiert und aufserdem noch Ruberythrinsäure, freies Alizarin, Rohrzucker, ein Wachs und Rubichlorsäure. m-Hydroxyanthrachinon fand sich im Extrakt nicht, konnte aber aus der mit A. erschöpften Wurzel durch Kalkwasser ausgezogen werden. Die *Ruberythrinsäure* ist mit der aus Krapp erhaltenen identisch. Das *Wachs* ist eine farblose Substanz der Formel $(C_{10}H_{18}O)_n$, schm. bei 87—88° und ist in A. wl.; es krystallisiert daraus in dünnen Nadeln. Daneben findet sich noch eine Spur eines anderen, bei 80° schm., in A. leichter l., aber nicht krystallisierenden Wachses. Die *Rubichlorsäure* wurde in Form einer braunen, sirupösen M. erhalten, welche beim Kochen mit verd. Säuren einen reichlichen grünen Nd. von Chlororubin giebt.

Aus *Krapp* wurde durch wss. SO_2 ein Gemisch gelber Substanzen in kleiner Menge extrahiert, unter denen die aus Chaywurzel ausgezogenen nicht enthalten sind. Auch aus *Morindawurzel* wurden gelbe Substanzen durch wss. SO_2 in kleiner Menge extrahiert; hierbei wurde eine gröfsere Menge *Morindon* erhalten, dessen Analyse die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ von THORPE und SMITH (**88**. 335. 857) bestätigte. Die japanische Wurzel „*Wongkoudu*“ enthält Alizarin, Rubichlorsäure und gelbe Substanzen, die noch näher untersucht werden sollen. (J. Chem. Soc. London **63**. 1160—84. Leeds. Yorkshire Section. Oktober.) BODLÄNDER.

Wilhelm Spatzier, *Die physiologische Bedeutung des Myrosins*. Nach GUIGNARD ist das Myrosin bei den Cruciferen allgemein verbreitet und in bestimmten Zellen, den Myrosinschläuchen, lokalisiert. Vf. hat diese Angaben bestätigt und gefunden, dafs das Myrosin auch bei den Resedaceen, Violaceen und Tropaeoleen vorkommt, zum Teil ebenfalls in besonderen Zellen, entweder in gelöster Form oder in Form von den Aleuronkörnchen ähnlichen festen Körnern. (Jahrb. f. wissensch. Botanik **25**. 39; Naturw. Rundsch. **8**. 528—29. 14/10.) SACHSSE.

Leclerc du Sablon, *Keimung der Ricinussamen*. Vf. hat das Verschwinden

des fetten Öles während der Keimung näher bestimmt. Dabei steigt die Menge der Fettsäuren etwas, namentlich aber die der Glykose, so daſs man annehmen muſs, daſs die Glykose mehr oder weniger direkt aus der Umwandlung des fetten Öles hervorgeht. (C. r. **117**. 524—27. [16/10.*].) SACHSSE.

Karl Thomae, *Bildung der Eiweiſskörper in der Pflanze.* Eine zusammenfassende Darstellung unserer Kenntnisse über die Aufnahme und Verarbeitung stickstoffhaltiger und kohlenstoffhaltiger Nahrungsmittel ohne eigene Verss. (Naturw. Wchschr. **8**. 469—71. 22/10.) SACHSSE.

K. Goebel und **O. Loew**, *Verdauungsvorgang bei den tierfangenden Pflanzen.* Die Gattungen Sarracenia und Cephalotus scheiden keine verdauenden Enzyme aus, die Schlauchblätter von Sarracenia nehmen W. auf, resorbieren auch 5% Peptonlsg.; Fleischstückchen werden in ihnen nicht angegriffen, sondern faulen langsam. Die Kannen von Cephalotus scheiden ein fäulnishemmendes Sekret aus, dessen ungeachtet beruht der Zerfall der gefangenen Insekten auf der Thätigkeit von Mikroorganismen. Auch bei Utricularia ist ein verdauendes Enzym bisher noch nicht erwiesen, die Haare in den blasenförmigen Fangapparaten führen im gefütterten Zustande Fett, welches sie in ungefüttertem Zustande nicht besitzen. Fettkraut (Pinguicula) scheidet neben einem sauren Enzym, in dem kleine Fibrinflocken schnell verdaut werden, einen antiseptischen Stoff aus. Kannenpflanze (Nepenthes), Drosophyllum, Sonnentau (Drosera), Venusfliegenfalle (Dionaea muscipula) scheiden teils infolge von Reizen, teils ohne solche saure Sekrete ab, welche Ameisensäure enthalten. Für keine Insectivore ist die Aufnahme tierischer Nahrung unentbehrlich. (Naturw. Rundsch. **8**. 566—68. Nr. 44.) FROMM.

J. Brod, *Eiweiſsverdauung.* Vf. hat sich zunächst mit der *Fibrinquellung* in verd. Halogenwasserstoffsäuren beschäftigt. Die Wasseraufnahme von Seiten des Fibrins ist in verd. Säurelsgg. bedeutend gröſser, als in reinem W. Bei der Chlorwasserstoffsäure nimmt die Quellungsgröſse bis zu einem bestimmten Maximum der Konzentration (0,8—0,9‰) zu, um dann wieder zu sinken. Bei dem Vergleich mit Brom- und Jodwasserstoff zeigte sich, daſs die Quellungsgröſse von der HCl zur HBr und HJ mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Von der HCl wird am meisten, von der HBr weniger, von der HJ am wenigsten aufgenommen. Die HCl ist in der Gallerte in drei verschiedenen Modifikationen als fest gebunden, adhärent und frei vorhanden. Die Wirkung der festgebundenen Säure besteht nach Unterss. GÜRBER's (die demnächst veröffentlicht werden sollen) in der Lsg. des im Fibrin enthaltenen Kalkes, der sich auch in dem durch Kochsalzzusatz entfernten Quellwasser in groſser Menge nachweisen läſst. Die adhärente, dem Fibrinmolekül einfach angelagerte Säure lockert den Zusammenhang dieser Moleküle und gestattet eine Zwischenlagerung von Wassermolekülen. Dadurch wird ein Eintreten der freien Salzsäuremoleküle in das Fibrin ermöglicht. Die Quellungsgröſse ist am stärksten, wenn diese drei Modifikationen der Säure annähernd im gleichen Verhältnis sich in der Gallerte vorfinden. (Inaug. Diss. Würzburg 1892; Centr.-Bl. f. Physiol. **7**. 410 bis 411. 7/10.) SACHSSE.

J. S. Meulenhoff, *Über einige Oxäthyl- und Vinylverbindungen.* (Forts. zu S. 761.) Das Oxäthylbrucinjodid krystallisiert ähnlich wie das Bromid, ohne Krystallwasser. Das Rhodanid krystallisiert mit einem Mol. Krystallwasser in sechsseitigen Plättchen, das Cyanid ohne Krystallwasser, das Sulfat mit 3 Mol. H_2O, wl. in kaltem W., das Chromat mit 1 Mol. H_2O in goldgelben Krystallen. Die Oxäthylbrucinverbb. geben mit konz. Salpeters. und mit $SnCl_2$, sowie auch mit übrigen bekannten Reagenzien dieselben Rkk. wie Brucin.

2. *Bromäthyl- und Vinylbrucinverbindungen.* Bromäthyl und Vinylbrucin wurde bereits von SCHAD (61. 908) dargestellt. Vf. hat von ersterem das Pt-Doppelsalz und Golddoppelsalz (zersetzlich) bereitet. Das Bromid ist wl. in kaltem W. und A., unl. in Ä., PAe., Bzl., CS_2, $[\alpha]_D$ für $^1/_2$%ige Lsg. = +24° 19′. Die Rk. mit HNO_3 und $SnCl_2$ ist weniger intensiv als bei Brucin, was auf Einw. des Broms zurückzuführen ist. Die übrigen Bromäthylbrucinverbb. geben dieselben Rkk. wie Brucin. Das Bromid vereinigt sich mit einem Mol. Brom zu einem Perbromid von der Zus. $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_4Br_2.Br_2$ (goldgelbe, wl. Krystalle). Das Bromäthylbrucinchlorid bildet weiſse, säulenförmige Krystalle ohne Krystallwasser, ebenso das Jodid. Das Rhodanid krystallisiert mit 1 Mol. H_2O, das Chromat mit 1, das Dichromat mit 2 Mol. H_2O. Durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd wird Bromäthylbrucinbromid in *Vinylbrucin* übergeführt, welches eine starke Base darstellt. Sein Chlorid bildet feine Nadeln, l. in W. und A., unl. in Ä. Analysiert wurde auch das Pt-Doppelsalz. Das Golddoppelsalz ist auch sehr zersetzlich. Die Rkk. des Vinylbrucins gleichen denen des Brucins. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 5. 294—304. Oktober. Pharm. Lab. Univ. Groningen.) MUHLERT.

Pharmazeutische Chemie.

Sieg. Kraus, *Über Zincum boracicum.* Ein nach der Vorschrift von KOLLO dargestelltes Zincum boracicum enthielt auf 20,0 g Natriumborat 15,038 g Zinksulfat, so daſs in der Verb. viermal soviel mehr Bormoleküle als Zinkmoleküle vorhanden sind. Bei der Bestimmung der Borsäure wurde das Zinkborat in verd. H_2SO_4 (D. 1,12) gel., mit 90%ig. A. versetzt und 1 Stunde lang erwärmt. Die alkoh. Lsg. wurde in einem Platintiegel eingedampft u. bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäure geglüht. 100 g Zincum boracicum ergaben 67,97% B_2O_3. Das Zink wurde durch Auflösen des Salzes in H_2SO_4 u. Fällen mit Sodalsg. bestimmt. Zincum boracicum enthält 23,36% ZnO.

Bei der Darst. ist es gleichgültig, ob man das $ZnSO_4$ in die Boraxlsg. eingieſst oder umgekehrt verfährt. Obwohl das Präparat schon ärztlich verwendet wird, glaubt Vf., daſs seiner Einführung die schwere Auflösbarkeit entgegenstehen wird. (Pharm. Post 26. 465 u. 474—75. Krakau.) PROSKAUER.

F. Goldmann, *Über Somatose, ein neues Albumosenpräparat.* Die Frage über den Nährwert des Peptons ist zur Zeit noch offen; die Mehrzahl der Forscher schreibt den Peptonen einen geringeren Nährwert zu, als dem Eiweiſs, das auch eine höhere Verbrennungswärme als das Pepton aufweist. Je reiner die künstlich hergestellten Peptone sind, um so bittereren Geschmack zeigen sie, woher es kommt, daſs die ganz reinen Peptone nur durch die Sonde gegeben werden. Als Geschmackskorrigenzien setzen englische Fabrikanten aromatische Pflanzendestillate zu, oder empfehlen wenigstens deren Zumischung bei der Darreichung des Peptons. Im allgemeinen bestreben sich die Fabriken, den Peptongehalt der Präparate möglichst herabzudrücken und dafür, wie im KEMMERICH'schen Pepton, mehr Albumosen zu liefern, welche keinen widrigen Geschmack darbieten. *Albumosen*, die Zwischenglieder zwischen Eiweiſs und Pepton, sind leichter l. als Eiweiſs, leicht resorbierbar u. werden ebenso wie das gemeine Eiweiſs zu Organeiweiſs im Körper regeneriert. Sie sind nach den Unterss. von POLITZER und GERLACH, ZUNTZ, MUNCK, v. NOORDEN, PFEIFFER, EWALD und HILDEBRANDT wirkliche Organbildner u. daher im stande, das Eiweiſs völlig zu vertreten. Bisher hat man völlig peptonfreie Albumosen noch nicht darstellen können. Als das derzeit beste Präparat des Handels erachtet Vf. die sogen. *Somatose.* Es ist ein feingekörntes, gelbliches, geruch- und geschmackloses, in W. und wss. Fll. ll. Pulver. Aus dieser Lsg. werden die Eiweiſskörper durch verdünnte

Säuren gefällt, lösen sich aber im Überschuſs der Säure. Beim Erhitzen giebt die wss. Lsg. keinen Nd. Stärkerer A. fällt die Albumosen. Die Biuretreaktion tritt hier sehr scharf mit bläulichem Schimmer auf. Die aus Fleisch hergestellte Somatose ist frei von Leimpepton, Extraktivstoffen, Fett u. N-haltigen Fleischbasen. — Prüfung der Somatose. Die wss. 2,5—5%ige Lsg. sei geschmacklos, gelbbraun u. von schwach alkal. Rk. Beim Lösen in k. oder sd. W. darf keine Flockenausscheidung oder ein Koagulum auftreten. Somatose zeigte folgende prozentuale Zus.:

	I	II
Wasser	10,04%	9,20%
Gesamtstickstoff	12,89 „	12,84 „
Albumosen	*78,09* „	*77,85* „
Pepton	3,40 „	2,20 „
Asche	6,72 „	6,78 „

Pepton wurde bei I durch direkte Fällung, bei II polarimetrisch in der eingedickten Lsg. bestimmt; daher die Differenz in den Prozentzahlen. Das groſse Minus zu 100 ist auf die Ggw. organischer Säuren zurückzuführen, die in der Asche als Carbonate figurieren.

Die Albumosen der Somatose bestehen lediglich aus Deutero- u. Heteroalbumose und sind frei von Protero- und Dysalbumose. Auf 100 Teile salz-, pepton- und wasserfreie Somatose berechnen sich 48,2 Deutero- und 51,8 Heteroalbumose nach dem Verf. von KÜHNE. Die Asche besteht aus Mg-, K- und Ca-Phosphat, $CaSO_4$, $CaCO_3$ u. Spuren Cl. — Stoffwechselverss. ergaben, daſs Somatose nicht nur Eiweiſs spart, sondern dieses mindestens vollkommen ersetzt. HILDEBRANDT befürwortet die subkutane Injektion von Somatoselsgg., während NEUMEISTER davor warnt, da angeblich Somatose unresorbiert mit dem Harn wieder ausgeschieden werde. Verss. Vfs. mit Hunden und Kaninchen ergaben das von HILDEBRANDT erhaltene günstige Resultat. Am Krankenbette soll sich Somatose bei Magenkrebs, Schwindsucht, fiebrigen akuten Krankheiten etc. bewährt haben. 1 Teil Somatose entspricht ca. 6 Teilen fettfreien Ochsenfleisches. Einzelgabe 2,5—10 g, Tagesdosis bis zu 40 g. Als Lösungsmittel sind Milch, Kakao, Schleimsuppe mit oder ohne Rotwein, Bouillon, beef-tea, vielleicht auch Fleischextrakt geeignet. — Als Säuglingsmilch empfiehlt Vf. eine Mischung von 1 l Morgenmilch mit 730 ccm W., 10,7 g Somatose, 46,0 g Milchzucker und 71 g Rahm mit 50% Butterfettgehalt. Es resultierte dann eine der Muttermilch entsprechende Milch der Zus.: 3,97% Fett, 0,78% Albumin, 1,69% Caseïn, 5,46% Milchzucker, wenn die verwendete Morgenmilch (Kuhmilch) 3,32% Fett, 0,52% Albumin, 2,91% Caseïn und 4,84% Milchzucker hätte. Mit Somatose versetzte Kuhmilch liefert bei der Lab-Gerinnung einen auſserordentlich leicht zerdrückbaren, fast flockigen Caseïnkuchen. (Pharm. Ztg. **38**. 667—69.) HEFELMANN.

David Brown, *Über die Zersetzung von alkoholhaltigem Chloroform.* Nach den Verss. von SCHACHT und BILTZ (S. 333) werden auch in alkoholhaltigem Chlf. zwar Cl und $COCl_2$ erzeugt bei der Zers., allein diese werden vom A. aufgenommen und können nicht früher nachgewiesen werden, bis aller A. verbraucht ist. Vf. fand nun, daſs sich Cl und $COCl_2$ leicht nachweisen lassen, bevor aller A. verbraucht ist, und fernerhin, daſs man aber nur eine sehr schwache Silberreaktion da erhält, wo die Rk. mit ZnJ_2-Stärkelsg. schon sehr deutlich ist. Reines Chlf. wurde mit 0,0777% A. in drittelgefüllten weiſsen Glasflaschen dem Licht exponiert. Nach 9 Tagen zeigte sich noch keine Zers., während A.-freies Chlf. bereits stark zersetzt war. Nach 14 Tagen reagierten die A.-haltigen Proben deutlich auf ZnJ_2-Stärkelsg. u. schwach auf $AgNO_3$; nach weiteren 5 Tagen war die Rk. mit ZnJ_2-Stärke und $Ba(OH)_2$-Lsg.

intensiv. Wurden nun 10 ccm Chlf. mit 10 ccm W. gewaschen, so gab das W. deutliche A.-Rk. mit der Jodoform- und der BILTZ'schen $K_2Cr_2O_7$-Probe. Ähnliche Resultate ergaben sich beim 13-tägigen Exponieren von Chlf. (D. 1,490) in Gegenwart von O. Vf. will wohl eine partielle Umsetzung des A. mit Cl und $COCl_2$ zugeben, die sich in ihren ersten Stadien mit $ZnCl_2$-Stärkelsg. und durch $Ba(OH)_2$ nicht erkennen läfst, hält es aber für bewiesen, dafs diese Reagenzien für den Nachweis der Zers. gleich wertvoll sind für A.-haltiges, wie für A.-freies Chlf. Die konservierende Einw. des A. auf das Chlf. beruht also nicht darauf, dafs sich die Zersetzungsprodd. des Chlf. mit A. zu unschädlichen Körpern verbinden, sondern auf anderen, bisher unbekannten Ursachen. Offenbar wird die Zers. des Chlf. durch A. verzögert. A.-haltiges Chlf. (mit 0,0777% A.) zeigte noch keine Zers., wenn A.-freies Chlf. schon 0,348% Phosgen anzeigte, zu dessen Umsetzung 0,323% A. nötig wären; aufserdem waren noch 1,329% freier HCl zugegen, die 1,674% A. erfordern würde zur Umsetzung in C_2H_5Cl. Die Zersetzungsprodukte des reinen Chlf. würden insgesamt 26-mal soviel A. verbrauchen, als zur Verhinderung der Zers. thatsächlich nötig ist. (Pharm. J. Transact. **53**. 321.) HEFELMANN.

G. Patein, *Versuche über das rote Quecksilberoxyd.* Vf. hat verschiedene Proben von rotem Quecksilberoxyd des Handels untersucht, von denen einige beim Zerreiben einen orangen Farbenton lieferten und dann zum Teil allmählich, zum Teil plötzlich in eine gelblichgrüne, dann in eine schwarzgraue Färbung umschlugen. Fremde Elemente waren in den betreffenden Proben nicht vorhanden, es mufs also dieses Verhalten auf einer chemischen Veränderung beruhen. Behandelt man das ganz fein verteilte Mercurioxyd mit HCl, so l. es sich nicht vollständig, sondern es hinterbleiben mehr oder weniger schwärzliche Rückstände, in einigen Präparaten auch kleine Kügelchen von Quecksilber. Die ersten wurden als Mercurooxyd erkannt. Letzteres ist bei der mechanischen Zerteilung aus dem HgO unter der Einw. des vorhanden gewesenen metallischen Hg entstanden. Man wird also das rote Mercurioxyd stets auf sein Verhalten beim Zerkleinern („Porphyrisation") zu prüfen haben; ferner darf dasselbe beim Behandeln mit verd. HCl sich nicht in der Farbe ändern, sondern mufs sich klar auflösen. Es wäre deshalb erwünscht, stets das gelbe Mercurioxyd zu verwenden. (J. Pharm. Chim. [5.] **28**. 390—93. 1/11.) PROSKAUER.

Ed. Hirschsohn, *Die Unterscheidung des Birkenteers vom Tannenteer.* Die russische Pharmakopöe hat in der IV. Auflage neben Tannenteer auch den Birkenteer aufgenommen, während das deutsche Arzneibuch nur den Tannenteer vorschreibt. In Rufsland dient zur Darst. von Aqua Picis nur Birkenteer, in Deutschland Tannenteer. Vf. zeigt nun, dafs die von der russischen Pharmakopöe gegebene Beschreibung nur auf Tannenteer pafst, nicht aber auf Birkenteer. — Die Birkenteere des Handels existieren in zwei Qualitäten; solche von D^{20}. 0,926—0,945 bilden die bessere, die von D^{20}. 0,953—0,987 die schlechtere Sorte. Letztere sind als mit Tannenteer oder einem anderen Teer versetzt anzusehen. Ein Tl. reiner Birkenteer giebt, mit 10 Tln. W. geschüttelt, einen fast farblosen Auszug von saurer Rk., der mit 1 : 1000 verd. wss. $FeCl_3$-Lsg. eine grüne Lsg. liefert. 5 ccm Teerwasser mit 2—3 Tropfen Anilin und 4—6 Tropfen HCl versetzt, geben eine gelbliche Mischung; bei Birkenteeren zweiter Sorte wird hierbei gewöhnlich eine Rotfärbung erhalten. 1 Volum Birkenteer mit 20 Vol. PAe. gemischt, ergiebt ein Filtrat von hellgelbbrauner Färbung, welche auch beim Schütteln mit dem gleichen Vol. 1 : 1000 verd. wss. Cu-Acetatlsg. nicht in grünlich verändert wird. Birkenteere zweiter Sorte färben hierbei den PAe. gewöhnlich grünlich. — Reiner Tannenteer zeigt D^{20}. 1,02—1,15. Der wss. Auszug (1 Teil Teer, 10 Teile W.) ist gelblich gefärbt, reagiert sauer und wird von 1 : 1000 verd. wss. $FeCl_3$-Lsg. rot gefärbt. 5 ccm Teerwasser mit 2—3 Tropfen Anilin und 4—6 Tropfen HCl versetzt, geben eine mehr oder weniger intensiv rot gefärbte Mischung,

die, mit Chlf. geschüttelt, das Chlf. intensiv rot färben. Schüttelt man das PAe. Extrakt (1 Vol. Teer, 20 Vol. PAe.) mit einem gleichen Vol. 1 : 1000 verd. wss. Cu-Acetatlsg., so nimmt es grünliche Färbung an. 1 Vol. Tannenteer giebt mit 9 Vol. 90%igem A. eine klare Lsg.; ist die Lsg. trübe, so deutet dies auf Ggw. von Birkenteer, Kerosin, Kerosinrückstände etc. — Die vorstehenden Rkk. sollen eine genaue Unterscheidung beider Teere ermöglichen. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 657—61.) HEFELM.

A. M. Villon, *Algin*. Das Algin ist eine schleimige Substanz, gewonnen aus gewissen Algen durch Behandlung mit Sodalsg. Das l. Algin ist das Natriumsalz der Alginsäure, seine Lsgg. werden von Tannin nicht gefällt, durch Wärme nicht koaguliert; Mineralsäuren schlagen aus diesen Lsgg. Alginsäure oder unl. Algin nieder. Wegen ihrer Viskosität können die Lsgg. des Algins als Ersatzmittel für Gummi arabicum dienen. Gewebe, welche damit imprägniert und durch verd. HCl geführt werden, erhalten eine unl. u. undurchdringliche Appretur. Alkalische Alginate sind als Fixiermittel für Eisen- oder Thonerdebeizen zu verwenden. Ammoniakal. Aluminiumalginat macht Gewebe und Leder wasserdicht. Kupferalginat wurde mit Erfolg gegen die Kryptogamen-Krankheiten des Weinstockes angewendet. Das Doppelalginat von Eisen und Ammonium dient als blutstillendes Mittel. Das Gemenge von Natriumdichromat u. Alginat ist lichtempfindlich. Algin wird als Mittel gegen Kesselstein empfohlen, weil es die Kalksalze fällt, und dient zum Emulgieren der Öle u. zum Klären des Weines. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 829—30. 5/11.) FROMM.

Analytische Chemie.

Alt, Eberhardt u. Jäger, *Bürette mit automatischer Nullpunkteinstellung und mit Vorrichtung zur automatischen Füllung*. Der App. (Fig. 117 S. 1070) besteht aus der Hildesheimer Bürette mit eingeschm. Seitenrohr zur automatischen Nullpunkteinstellung und mit Zulaufrohr. Die Bürette ist mit der dreihalsigen WOULFFE'schen Flasche derart verbunden, dafs das untere Zulaufrohr *a* mit Hahn *a'* in Verb. mit Rohr *b* steht, das bis auf den Boden der Flasche reicht. Das rechtwinklig gebogene Rohr *c* mit Hahn *b'* reicht eben durch den Kork und ist durch Schlauchstück mit dem Überlaufrohr *d* verbunden. An dem Rohr *e* ist ein Gummidruckball angebracht. Öffnet man bei geschlossenem *b'* den Hahn *a* und drückt auf den Gummiball, so steigt die Fl. in die Bürette. Nach der Füllung schliefst man *a'* u. öffnet *b'*, worauf sich die Fl. auf den Nullpunkt einstellt. Bezugsquelle: ALT, EBERHARDT u. JÄGER, Ilmenau. (Chem.-Ztg. **17**. 1566). HEFELMANN.

Llewelyn Garbutt, *Notix über eine Bürette für schnelle Titrierung*. Die Titerflüssigkeit befindet sich in dem 300 ccm-Kolben *F* (Fig. 118 S. 1071) u. fliefst durch das mittels des Quetschhahns *C* verschliefsbare Heberrohr *T* ab. Indem die Fl. aus *F* ausfliefst, tritt ein gleiches Volum Luft aus der Gasbürette *G*, welche mit dem Kolben durch das Rohr *D* verbunden ist, in den Kolben. Die Ablesung geschieht in der Gasbürette. Diese ist mit dem Niveaurohr *H* verbunden u. beide enthalten so viel W., dafs, wenn gleicher Druck in beiden Röhren herrscht, die Fl. in *G* auf den Nullpunkt eingestellt ist. *A* ist oben offen, in *G* wird durch Öffnen des Quetschhahns *B* für die Einstellung atmosphärischer Druck hergestellt. Beim Titrieren hebt sich die Fl. in *G*, und *H* wird nach Beendigung der Titration nachgehoben, bis die Fl. in *G* und *H* im Niveau steht; die verbrauchte Flüssigkeitsmenge ergiebt sich dann durch Ablesen der Teilung an *G*. Vor Beginn einer neuen Titration bringt man *H* in seine durch den Kork *A* fixierte Anfangsstellung und öffnet den Hahn *B*. Man kann auch die Gasbürette gleichzeitig mit mehreren Kolben mit Titrierflüssigkeit verbinden. Vorteile des Verf. sind: schnelle u. genaue Einstellung auf Null, die Möglichkeit, für eine Reihe von Titrationen 300 ccm Titerflüssigkeit auf einmal einzufüllen,

Anwendung derselben Bürette für alle Fll. und Beginn jeder Titrierung mit dem Nullpunkt, so daſs Graduierfehler von geringer Bedeutung sind, und Ausschluſs eines Fehlers infolge Anätzung der Bürette oder eines unvollkommenen Meniskus, weil nur Wasser zur Füllung dient. Als Nachteil kann es aufgefaſst werden, daſs man jede Titrierung schnell, in 5—10 Minuten, beenden muſs, weil sonst durch Temperaturänderung Fehler herbeigeführt werden können, und daſs die vollkommene Gleichstellung der Niveaus in beiden Röhren Schwierigkeiten verursacht. Der daraus entspringende Ablesungsfehler ist Null, wenn F voll ist, und steigt bis auf $^1/_{20}$ ccm, wenn F nahezu leer ist. (London Chem. Soc. [15/6.*]; Chem. News **68**. 108. 108—109.)

BODLÄNDER.

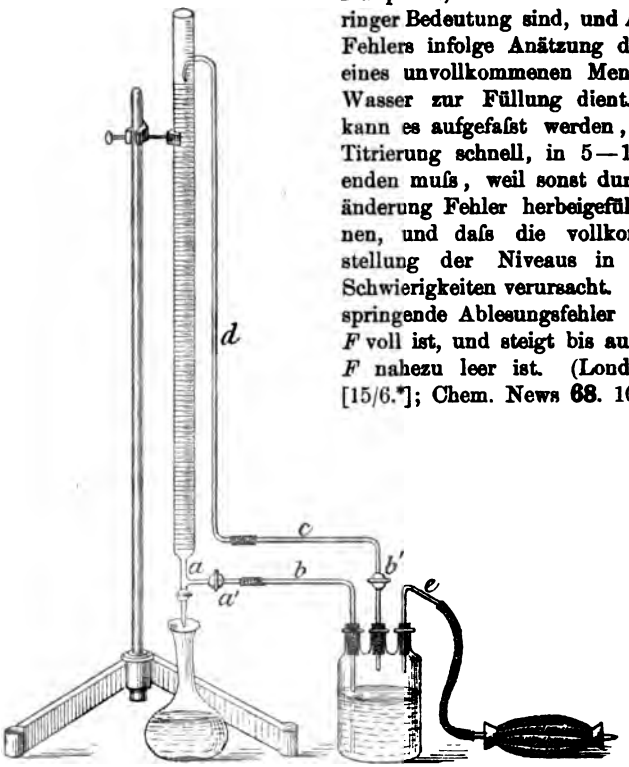


Fig. 117.

J. I. D. Hinds, *Verbessertes Ureometer* (Fig. 119 S. 1071). In das seitliche in $^1/_{10}$ ccm eingeteilte Rohr wird der Harn gebracht, die Bohrung des Hahnes damit gefüllt, und dann wird die Kugel und das kalibrierte Gasmeſsrohr mit der Hypobromitlauge gefüllt. Man läſst genau 1 ccm Harn zufliefsen und miſst den Stickstoff in dem weiteren Rohr. (Chem. News **68**. 214. 3/11. Lebanon, Tennessee.) BODL.

G. Vortmann, *Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen. (Mit 3 Figg.)* Als Stromquelle wendet Vf. Akkumulatoren an. Die Anordnung der Apparate erhellt aus Fig. 120, in welcher B die Batterie, W den Widerstand, Z die Zersetzungszelle und A das Ampèremeter bedeuten; a, b, c, d sind vier Klemmschrauben, bei c befindet sich ein Hebel, durch dessen Drehung das Ampèremeter jederzeit ein- und ausgeschaltet werden kann. Als Anode dient in der Zersetzungszelle eine runde Platinscheibe, als Kathode eine Platinschale oder eine versilberte Kupferschale oder, falls in einer Krystallisierschale gearbeitet wird (Fig. 121), eine versilberte Kupferscheibe, welche an einem versilberten Kupferdraht befestigt ist. Die Elektrolyse wird so lange fortgesetzt, bis die Kathode nicht mehr an Gewicht zunimmt; um letztere ohne Gewichtsverlust trocknen und wägen zu können, wird sie nach dem Abspülen mit W. und A. zwischen aufeinander geschliffene Uhrgläser gebracht, deren eines ein Loch für den Stiel der Kathode hat (Fig. 122). Vf. elektrolysierte in alkal. Lösungen.

Zinksalze geben mit Natronlauge u. Seignettesalz eine klare Lsg., bei der Elektrolyse scheidet sich das Zn schnell als grauer Überzug an der Kathode ab. Stromstärke für 100 qcm Elektrodenoberfläche 0,3—0,6 Ampère. Die Abscheidung geschieht in versilberter Kupferschale. — *Eisen* scheidet sich aus einer alkalischen, mit weinsaurem Alkali versetzten Lsg. sowohl auf Pt, als auch auf Ag gut haftend aus. Ein Kohlenstoffgehalt des ausgeschiedenen Fe ist nur bei langdauernder Elektrolyse zu bemerken und dann äußerst gering. — *Kobalt* muß unter Zusatz von Jodkalium elektrolysiert werden. Die NaOH muß dabei so stark sein, daß man in der Kälte eine dunkel-

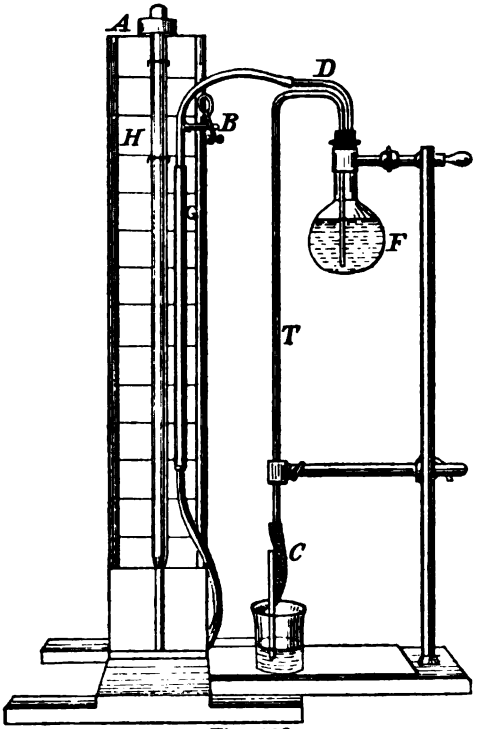


Fig. 118.

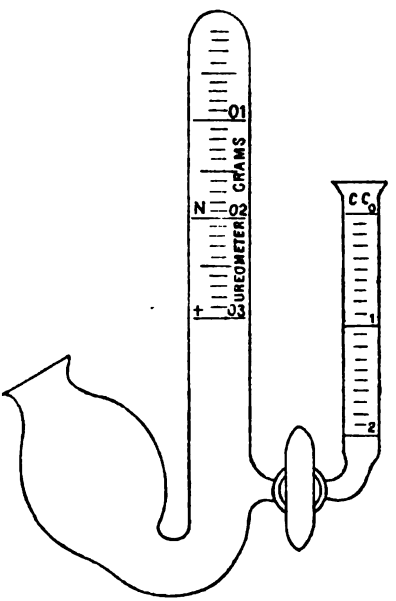


Fig. 119.

blaue Fl. erhält. Bei Einhaltung dieser Bedingungen scheidet sich das Co an der Kathode als Metall ab. Diese Bestimmung wird unter Reserve angegeben, da die Anode stets von einem gelbgrünen Schleim bedeckt war, der Spuren von Co enthielt. — *Nickel* wird aus einer Lsg. in NaOH u. weinsaurem Alkali durch mäßige Stromstärken nicht gefällt. Jodkaliumzusatz hindert auch die Ausscheidung geringer Mengen von Nickeloxyd. Um Zink neben Nickel zu bestimmen, wird die Lsg. beider Salze mit Seignettesalz und konz. NaOH versetzt und elektrolysiert. Das abgeschiedene Zn wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Auf dieselbe Weise wird Fe neben Ni bestimmt. Ähnlich, aber nicht ganz sicher, kann Co neben Ni bestimmt werden. Zur Trennung von Fe von Zn elektrolysiert man die alkalische, mit Tartrat versetzte Lsg. erst in einer Platinschale, wo Fe mit Spuren von Zn niedergeschlagen wird, u. dann in versilberter Kupferschale, wo das Zn ausgefällt wird. Zur völligen Trennung muß das gefällte Eisen gelöst und abermals elektrolysiert werden. Oder man elektrolysiert eine mit Cyankalium versetzte alkalische Lsg., aus welcher das

Zn niedergeschlagen wird, das Fe aber als Ferrocyankalium in Lsg. bleibt. Um Co und Ni neben Eisen zu bestimmen, wird mit Bromwasser oxydiert, mit Ammonsulfat und Ammoniak versetzt. Das Eisenhydroxyd kann in der Lsg. bleiben, welche beim Elektrolysieren Co und Ni in der Platinschale abscheidet. Das Eisenhydroxyd wird

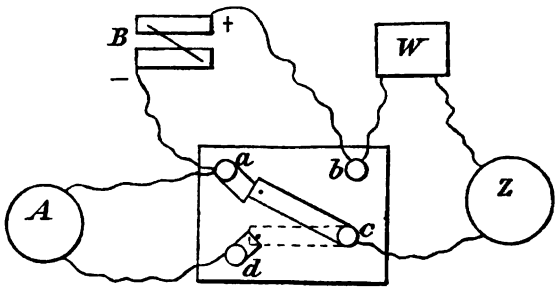


Fig. 120.

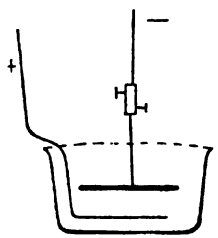


Fig. 121.

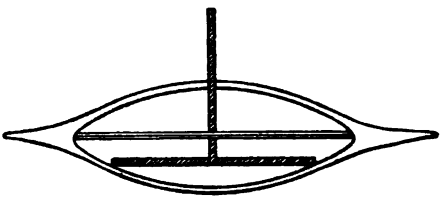


Fig. 122.

nicht zersetzt und stört die Analyse nicht. Zur Abscheidung von Cu neben viel Eisen wird mit HNO_3 oxydiert und ebenso wie bei Co und Ni verfahren. (Monatshefte f. Chemie **14**. 536—52. 30/9. [13/7.*] Wien. Univ.-Lab. Prof. Lieben.) Fromm.

Litteratur.

Adametz, Dr. L., o. ö. Prof. der k. k. Universität Krakau. Über die Ursachen und Erreger der abnormalen Reifungsvorgänge beim Käse. 6 Illustr. Bremen 1893. Verlag M. Heinsius Nachfolger. 8°. 70 S. M. 2.

Die vorliegende Arbeit bildet einen erweiterten Separatabdruck der in der Milchzeitung veröffentlichten Aufsätze, über welche auch im C. (**92**. I. 897; **93**. II. 111. 285 u. 1019) referiert worden ist. Sie bildet die Lsg. einer von der Landwirtschafts-Ges. in Wien aufgestellten Preisfrage und giebt auf Grund selbständiger u. fremder Arbeiten ein möglichst übersichtliches Bild über das Wesen dieser wirtschaftlich wichtigen Frage. Wer die diesbezüglichen Referate im C. gelesen, wird schon aus denselben ersehen haben, wie erschöpfend das Thema behandelt ist; noch mehr ist dies in der vorliegenden Broschüre der Fall. Die Ausstattung ist eine gute zu nennen, nur einige der Photogramme, welche die bei der abnormalen Gärung in Betracht kommenden Mikroben darstellen, lassen an Schärfe und Deutlichkeit zu wünschen übrig, ein Mangel, den Vf. übrigens selbst in der Einleitung anerkennt, und den er gewiſs bei der zweiten Auflage vermeiden wird. Das Buch sei warm empfohlen. —p.

Schluſs der Redaktion: den 5. Dez. 1893.

Chemisches Central-Blatt.

1893 Band II. Nr. 26. 27. Dezember.

Apparate.

O. Hergt, *Noch ein neuer Schwefelwasserstoffapparat.* Derselbe besteht aus einer doppelt tubulierten WOULFF'schen Flasche, auf welcher einerseits ein birnenförmiges Entwicklungsgefäfs, dessen untere rohrförmige Verlängerung in die in der Flasche befindliche S. eintaucht, andererseits ein Glasrohr mit Gummidruckball aufsitzt. Mit Hilfe des letzteren, dessen Schlauch durch einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann, drückt man eine beliebige Menge S. in das Entwicklungsgefäfs. Wird die Entwicklung zu stark, so kann man durch Öffnen des Quetschhahnes einen Teil der S. in die WOULFF'sche Flasche zurückfliefsen lassen. Übrigens reguliert man den Gasstrom durch den am Entbindungsrohr angebrachten Hahn. (Dem sonst einfachen und handlichen Apparat fehlt der Vorzug des Selbstregulierens. D. Ref.) (Chem.-Ztg. **17**. 1599. 1/11.) MUHLERT.

P. N. Raikow, *Eine selbstthätige Vorrichtung zum Filtrieren und zum Auswaschen von Niederschlägen mit kaltem und heifsem Wasser.* Die meisten der bisher vorgeschlagenen Vorrichtungen besitzen den Hauptfehler, dafs die Fl. auf dem Filter in direkter Berührung mit der ganzen Flüssigkeit steht, mit der der Nd. ausgewaschen werden soll, was bei quantitativen Arbeiten unzulässig u. bei qualitativen Arbeiten sehr zeitraubend ist. Bei der Vorrichtung Vfs. (Fig. 123) findet das Auswaschen automatisch genau so statt, wie mit der Hand. Der Apparat besteht aus dem Stativ AD; in der Mitte von A ist ein horizontaler Balken b angebracht, der sich um die Axe O in der Vertikalebene frei bewegt. Das obere Ende von A ist mit der festen Stange C versehen, deren freies Ende nach unten gekrümmt und gabelförmig ausgeschnitten ist. In der Gabel steckt Hebel d, der sich frei um die Axe o bewegt. Das rechte Ende von d ist durch den frei um die Axen o und o beweglichen Stab e mit dem

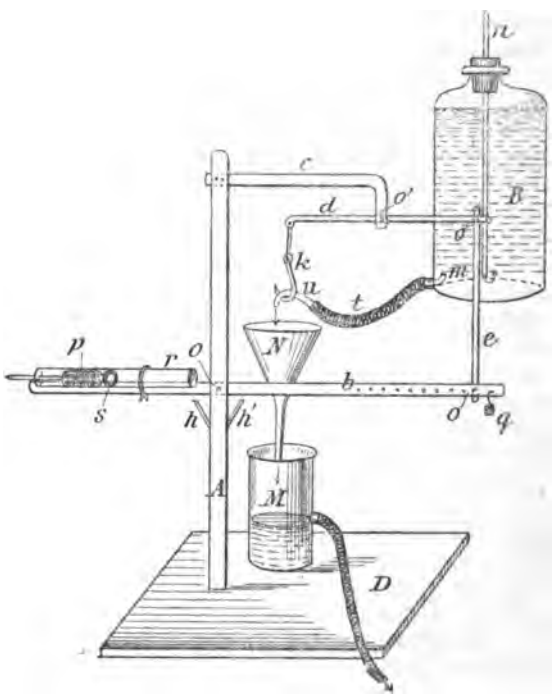


Fig. 123.

rechten Ende des Haupthebels *b* verbunden. Das linke Ende von *d* trägt an einer Schnur das Häkchen *k*. Bei Bewegung des rechten Endes von *b* nach unten bewegt sich das linke Ende von *d* nach oben und umgekehrt. Die rechte Seite von *b* trägt den Trichter *N*, der linke Arm von *b* ist etwas rinnenförmig ausgehobelt, und in der Rinne ist durch Bindfaden das Probierrohr *r* befestigt, an dessen Boden ein Korkstückchen sitzt. In *r* befindet sich ein Metallkügelchen *s*, das mit dem nicht ganz schwer verschiebbaren Korkpfropf *p* versperrt ist. *s* kann in *r* leicht hin und her rollen. Zwei Zapfen *h* und *h'* verhindern einen zu grofsen Ausschlag von *b*. — Die Mariotte'sche Flasche *B* enthält die Waschflüssigkeit. *B* ist am unteren Tubus mit dem Schlauch *t* und dem Ausflufsröhrchen *u* versehen, das am Häkchen *k* hängt. *B* wird so hoch gestellt, dafs die Fl. ausfliefst, wenn *b* den Zapfen *h* berührt; das Ausfliefsen hört sofort auf, sobald *b* auf *h'* aufliegt. — Ausführung. Man bringt den Nd. auf den Trichter *N* und hängt den Reiter *g* an solcher Stelle von *b* an, dafs nach dem Abtropfen des Nd. die rechte Hälfte von *b* nur wenig leichter wird als die linke Hälfte, wenn sich das Kügelchen *s* am rechten Ende von *r* befindet. Korkstopfen *p* schiebt man jetzt so weit in *r* ein, dafs, wenn *s* an *p* liegt, u. der Trichter mit der maximalen Menge Waschflüssigkeit versehen ist, der rechte Arm von *b* nur etwas schwerer ist als der linke. Nun läfst man den Apparat frei, und das automatische Auswaschen beginnt und dauert fort. Solange in *N* noch Fl. ist, liegt *s* an der rechten Seite von *r*, sobald der letzte Tropfen aus *N* abgetropft ist, hebt sich automatisch der rechte Arm von *b*, *s* rollt nach links und Waschflüssigkeit fliefst auf *N*. Hat das Wasser das anfangs bestimmte Niveau erreicht, so bewirkt der weitere überflüssige Fl.-Tropfen die Bewegung des rechten Arms von *b* nach unten, worauf der Zufluſs aus *u* aufhört, und *s* nach rechts rollt. Balken *b* bleibt nun in dieser Lage, bis der letzte Tropfen von *N* abfliefst. Das innere Ende von *m* stehe höher als das untere Ende von *n*, da sonst der Trichter einmal überfüllt werden kann, wenn *B* beinahe völlig entleert ist. In Fällen, wo das von *N* ablaufende Waschwasser nicht benutzt wird, verwendet Vf. ein Becherglas *M* mit seitlichem Abflufsrohr *D*. — Zum Erwärmen der Waschfl. dient der Kolben *F* (Fig. 124), in dessen offener Mündung die Glasröhren *i* und *l* eingestellt sind, die fast bis auf den Boden von *F* reichen. *l* ist durch Schlauch *z* direkt mit *B* und *i* durch Schlauch *x* mit *u* verbunden. *F* wird so hoch auf einem Eisenstativ befestigt, dafs das Wasserniveau in *F* etwa die in der Figur angegebene Höhe erreicht. *x* mufs so lang sein, dafs sein Bogenteil *v* stets unter dem Wasserniveau von *F* bleibt. Sind *i*, *l*, *x* und *z* voll W., so läfst man den Apparat frei, wodurch das Auswaschen beginnt. Die Wassermenge in *F* und die Flammenhöhe von *R* ist leicht derart zu regulieren, dafs in der Zeit, bis das W. aus dem Trichter *N* abfliefst, das durch Nachfliefsen von *B* nach *F* etwas erkaltete W. wieder zu sieden anfängt. — Ist der App. aus Metall hergestellt, so kann der Apparat auch zum Abdampfen von Fll. über freier Flamme oder auf dem Wasserbad benutzt werden, namentlich zum vorsichtigen Abdampfen gröfserer Mengen von Wässern etc. (Chem.-Ztg. **17**. 1565—66.)

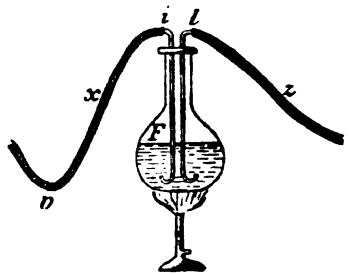


Fig. 124.

Hefelmann.

Lehmbeck u. Mecke, *Selbstthätige Spiritusgebläselampe.* Die Lampe (Fig. 125) erzeugt eine Hitze von ca. 1800°, und diese wird dadurch erreicht, dafs stark überhitzte Alkoholdämpfe, mit vorgewärmter Luft vollständig gemischt, zur Verbrennung gelangen. Modell Ia (Fig. 125) ersetzt einen fünfstrahligen Bunsenbrenner von 9 mm

Brennweite und erzeugt 1600—1800° Wärme, Modell IIa (Fig. 126) ersetzt einen einfachen Bunsenbrenner und entwickelt eine Hitze von 1200—1600°. Modell Ia (Fig. 125) besteht aus einem 180 ccm Spiritus fassenden Kessel aus starkem Metallblech, der auf einem mit Fuſs und Griff versehenen Untergestell ruht, und durch dessen Mitte das vertikale, oben u. unten offene Brennerrohr geht, in das, fest mit ihm verbunden, ein zweites kürzeres, engeres konzentrisches Rohr eingelassen ist. An seiner oberen abgerundeten Kante trägt der Kessel eine mit Sicherheitsventil versehene Füllschraube, während sein Hohlraum mit einem Rohr verbunden ist, das in mehrfachen Windungen um den oberen Teil des Brennrohrs läuft, dann nach unten führt und hier in ein durch die Regulierschraube absperrbares anderes Rohr übergeht, das durch eine Düse in das engere u. kürzere Rohr, konzentrisch in das Brennerrohr, mündet, dessen Wand unmittelbar über der Düsenöffnung von mehreren Öffnungen durchbrochen

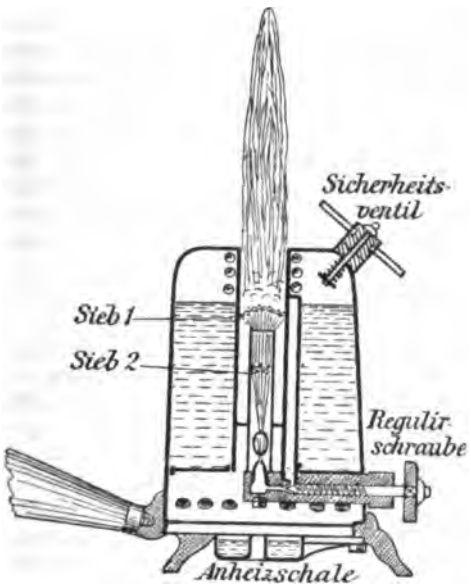


Fig. 125.

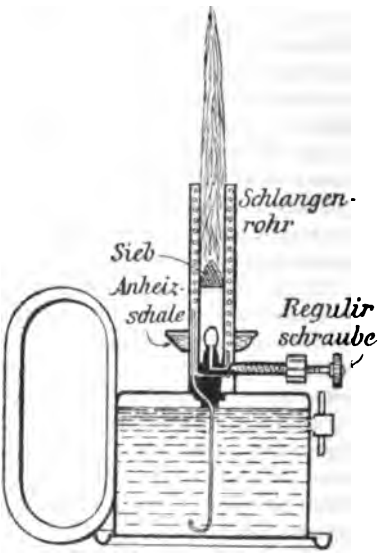


Fig. 126.

wird. Unter dem Kessel befindet sich eine drehbare Anheizschale und darüber eine gleichfalls drehbare Löschplatte. In dem engen Rohr ist Sieb II u. über dem engen Rohr, im Brennerrohr Sieb I angebracht. — Bei Benutzung schlieſst man die Füllschraube und öffnet die Regulierschraube, entzündet die hervorgedrehte Anheizschale und dreht sie wieder unter den Kessel zurück. Sobald man (ca. nach 3 Minuten) im Brennrohr ein Zischen hört, löscht man die Anheizschale mittels der Löschplatte aus und entzündet die im Brennrohr aufsteigenden Spiritusdämpfe. Da die Flamme den oberen Teil des Brennrohres füllt, so wird einerseits der Kessel erwärmt und der Spiritus schnell verdampft, andererseits das Schlangenrohr und die darin strömenden Dämpfe stark erhitzt u. hinausgepreſst, so daſs sie mit Gewalt aus der Düse in das kurze konzentrische Rohr emporsteigen, hier die erwärmte Luft, welche durch die durchbrochene Rohrwand eintritt, mit sich fortreiſsen und dadurch unter groſser Hitzeentwicklung verbrennen. Die 25 cm hohe Stichflamme, die durch einen knieförmig gebogenen Schornstein nach der Seite gelenkt werden kann, schm. Fl-Draht sehr leicht.

Modell IIa (Fig. 126) ist einfacher konstruiert. Hier wird die Regulierschraube erst nach dem Erlöschen der Anheizschale geöffnet. — Die Reinigung der Düsen geschieht bei beiden Lampen mit einer Nadel. Modell Ia verbraucht 180 ccm Spiritus in 30 Min. Modell IIa $^1/_3$ l Spiritus in 3 Stdn. Ia kostet 15 Mark, IIa 12 Mark. (Naturw. Wchsch. **8**. 487—88. Berlin.) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Freundler, *Einfluſs organ. Lösungsmittel auf das Rotationsvermögen.* (Vgl. S. 250.) Vf. zeigt an den Äthern der Diacetyl-, Dipropionyl-, Dibutyryl-, Divaleryl- u. Dicaproylweinsäuren, daſs der Einfluſs des Lösungsmittels auf das Rotationsvermögen ein sehr beträchtlicher ist. Man sieht z. B., daſs $[\alpha]_D$ für das Propyldiacetyltartrat in Schwefelkohlenstoff und Bromoform zwischen +36,7° u. —2,6° schwankt, während $[\alpha]_D$ in Äther +13,4° ist. Sauerstoffhaltige Lösungsmittel, wie Aceton u. A., haben wenig oder keine Einw., halogenhaltige Lösungsmittel oder solche der aromatischen Reihe begünstigen alle die Verringerung des Wertes von $[\alpha]_D$ und manchmal selbst die Änderung des Vorzeichens. Viele von diesen Anomalien hat man aus zwei Ursachen erklärt, einmal aus der Polymerisation des aktiven Mol. in der Lsg., dann aus der Verb. des aktiven Mol. mit dem Lösungsmittel. Vf. hat nun untersucht, ob eine oder die andere dieser Erscheinungen in den von ihm beobachteten Fällen zur Erklärung benutzt werden könne, u. hat daher neben den polarimetrischen auch kryoskopische Beobachtungen einhergehen lassen, und zwar mit Bzl. u. Bromäthyren, den einzigen Lösungsmitteln der substituierten Weinsäureäther, deren kryoskopische Konstanten bekannt sind. Aus diesen Beobachtungen folgt, daſs Änderungen im Rotationsvermögen sich nur zeigen, wenn das gelöste aktive Mol. selbst eine Änderung, nach seinem kryoskopischen Verhalten zu urteilen, erleidet. Nach den gefundenen Werten muſs man die Vermutung einer Polymerisation ausschlieſsen, wahrscheinlich handelt es sich um eine Dissociation, ähnlich wie bei Salzen in wss. Lsgg. Jedenfalls folgt aus diesen Beobachtungen, daſs alle polarimetrischen Beobachtungen mit Lsgg. zuerst durch kryoskopische, ebulliometrische oder andere Messungen kontrolliert werden müssen, wodurch man genau feststellt, in welchem Zustande sich der gelöste Körper befindet. Ohne diese Vorsicht setzt man sich der Gefahr aus, demselben anomale Werte von $[\alpha]_D$ zuzuschreiben, die sich in Wirklichkeit auf seine Produkte durch Polymerisation, Addition oder Zersetzung beziehen. (C. r. **117**. 556—59. [23/10.]) SACHSE.

W. Meyerhoffer, *Die Knicke der Hydrattheorie.* Die Kurve der Gefrierpunkte wss. Lsgg. einer Substanz hat den Charakter einer Löslichkeitskurve, da sie die Konzentration einer Lsg. bei einer bestimmten Temperatur angiebt und ein vollständiges Gleichgewicht von zwei Stoffen (Salz und Wasser) in drei Phasen (Eis, Lsg., Dampf) ausdrückt. In Löslichkeitskurven können aber Knicke nur auftreten, wenn der feste Bodenkörper eine Veränderung erleidet; da dies beim Eis nicht der Fall ist, können Knicke nicht vorkommen. Träte bei einer bestimmten Temperatur ein neues Hydrat auf, so müſsten bei dieser zwei Lsgg. von gleicher Konzentration, aber verschiedenem Dampfdruck neben einander existieren können, weil in der Lsg. die das Hydrat enthält, um das Hydratwasser weniger Lösungswasser vorhanden ist, sie also konzentrierter ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2475—78. 13/11. Wien. Lab. von LIEBEN.) BODLÄNDER.

Harold B. Dixon, *Die Zersetzung der Gasgemische durch den Stoſs.* Vf. hat (ähnlich wie BILTZ, S. 502) die Erfahrung gemacht, daſs zersetzliche Gase, z. B. Acetylen, durch die Detonation eines anderen Explosivs, z. B. Knallquecksilber, zur

Explosion gebracht, sich unter Umständen nicht völlig zersetzen, besonders wenn sie in langen, engen Röhren eingeschlossen sind. Die Zers. pflanzt sich nur auf eine gewisse Entfernung von der Stelle der primären Explosion aus fort. Vollständig zersetzt dagegen wurden die Dämpfe von CS_2. Die Zers. erfolgt nicht wie bei wahren Explosionen mit gleicher Geschwindigkeit durch die ganze Gasmasse, sondern verlangsamt sich allmählich beim weiteren Fortschreiten. Versuche des Vfs. zeigten, daſs dagegen die Explosion von Cl_2O sich durch die ganze Gasmasse mit einer gleichmäſsigen Geschwindigkeit von 1000 m in der Sekunde fortpflanzt. (Journ. of Gas Lighting. Water Supply; Mon. scient. [4.] 7. 894—95. Nov.) MUHLERT.

Anorganische Chemie.

A. E. Tutton, *Über den Zusammenhang zwischen der Gröſse der Winkel der Krystalle von isomorphen Salzreihen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle. Eine Untersuchung der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der monosymmetrischen Reihe von Doppelsulfaten $R^I_2R^{II}(SO_4)_2.6H_2O$. Mit 35 Figuren.* Die Leg., aus der die Krystalle erhalten wurden, stellte Vf. dadurch dar, daſs die auf ihre absolute Reinheit geprüften Einzelsulfate in den betreffenden Molekularverhältnissen gemischt und die gewonnenen Krystalle einer Kontrolle durch die Analyse unterworfen wurden. Je zehn auserwählte Stücke der gezüchteten Krystalle unterlagen dann der Messung, so zwar, daſs an ihnen möglichst viel Winkel, nicht bloſs die zu der Berechnung der krystallographischen Konstanten notwendigen, bestimmt wurden. So kommt es, daſs an keinem der untersuchten Salze weniger als 300, an einigen mehr als 500 Messungen ausgeführt wurden, und daſs ihre Gesamtzahl (wie eine Summierung der vom Vf. für die einzelnen Salze angegebenen Zalen ergiebt) im ganzen nicht weniger denn 9535 beträgt, ein riesiges Beobachtungsmaterial, auf welches sich die Folgerungen stützen. Zunächst stellte es sich bei den Züchtungsversuchen heraus, daſs die Cäsiumdoppelsalze am leichtesten, die Kaliumdoppelsalze am schwersten darstellbar sind, wie denn die Darstellung des Kaliummangansulfats und die des Kaliumkadmiumsulfats überhaupt nicht gelang. Der schärfste Ausdruck des Zusammenhangs zwischen chemischer Zus. u. krystallographischer Differenz liegt in den Werten des Winkels ac (vgl. die unten gegebene Tabelle): die Winkelgröſse wächst der Gröſse des Atomgewichts des einwertigen Elements proportional, so daſs die Rubidiumsalze genau die Mitte zwischen den Kalium- und Cäsiumsalzen halten. Andere Winkelwerte stehen nicht in so einfacher Abhängigkeit von den Differenzen im Atomgewicht, was namentlich in der Prismenzone bemerkbar ist und sich darin ausdrückt, daſs die Winkelwerte der Cäsiumsalze von denen des Rubidiums mehr differieren, als diejenigen der Rubidium- von den Kaliumsalzen. Daſs sich die Differenzen in den Axenverhältnissen nicht besonders klar aussprechen, hat seinen besonderen Grund darin, daſs sich gelegentlich die Unterschiede unter den der Berechnung zu Grunde zu legenden Winkel paralysieren. Die verschiedene Natur des zweiwertigen Elements übt keinerlei Einfluſs auf die Winkelverhältnisse aus. Dagegen ist noch ein bemerkenswerter Unterschied in dem Typus der Krystalle der Doppelsalze mit verschiedenem einwertigen Element zu verzeichnen: bei den Kalumsalzen ist (001) vorherrschend, (011) klein, bei den Rubidiumsalzen die erstere Form weniger dominierend, die letztere gröſser u. endlich bei den Cäsiumsalzen (001) klein, (011) vorherrschend, so daſs auch in dieser Beziehung den Rubidiumsalzen eine mittlere Stellung zwischen den Kalium- und den Cäsiumsalzen zukommt. Dieser schroffe Gegensatz der Typen ist um so mehr zu betonen, da keiner der Winkel zwischen den die Formen bildenden Flächen eine gröſsere Differenz als 2,5° aufweist. Beobachtet

wurden an den verschiedenen Salzen folgende Formen: die drei Pinakoide, die Prismen (110), (120), 130), (210), die Domen (201), (011), (021) und die Pyramiden (111), (121), (112), (122). Die aus den Winkelmessungen sich ergebenden Axenverhältnisse sind aus den Angaben des Vfs. bei den einzelnen Salzen in folgender Tabelle zusammengestellt:

R^I_2	R^{II}	a : b : c	ac
K_2	Mg	0,7413 : 1 : 0,4993	75° 12′
Rb_2	Mg	0,7400 : 1 : 0,4975	74° 1′
Cs_2	Mg	0,7279 : 1 : 0,4946	72° 54′
K_2	Zn	0,7413 : 1 : 0,5044	75° 12′
Rb_2	Zn	0,7373 : 1 : 0,5011	74° 7′
Cs_2	Zn	0,7274 : 1 : 0,4960	72° 59′
K_2	Fe	0,7377 : 1 : 0,5020	75° 28′
Rb_2	Fe	0,7377 : 1 : 0,5004	74° 16′
Cs_2	Fe	0,7261 : 1 : 0,4953	73° 8′
K_2	Mn	nicht darstellbar	
Rb_2	Mn	0,7382 : 1 : 0,4950	74° 3′
Cs_2	Mn	0,7274 : 1 : 0,4913	72° 53′
K_2	Ni	0,7379 : 1 : 0,5020	75° 0′
Rb_2	Ni	0,7350 : 1 : 0,5022	73° 57′
Cs_2	Ni	0,7270 : 1 : 0,4984	72° 58′
K_2	Co	0,7404 : 1 : 0,5037	75° 5′
Rb_2	Co	0,7391 : 1 : 0,5011	73° 59′
Cs_2	Co	0,7270 : 1 : 0,4968	72° 52′
K_2	Cu	0,7490 : 1 : 0,5088	75° 32′
Rb_2	Cu	0,7490 : 1 : 0,5029	74° 42′
Cs_2	Cu	0,7429 : 1 : 0,4946	73° 50′
K_2	Cd	nicht darstellbar	
Rb_2	Cd	0,7346 : 1 : 0,4931	74° 7′
Cs_2	Cd	0,7259 : 1 : 0,4906	72° 49′.

(Z. Krystall **21**. 491—573. 27/6. London.) Nies.

Max Bodenstein, *Über die Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze.* In Fortführung der vom Vf. gemeinsam mit Victor Meyer begonnenen Untersuchung (S. 9) wurde festgestellt, dafs eine untere Grenze der Temperatur der Zers. des Jodwasserstoffs wahrscheinlich nicht existiert, weil nach dreimonatlicher Erhitzung von HJ auf 100° aus 1 ccm des Gases 0,0019 ccm Wasserstoff entstanden. Folgende Mittelwerte der zersetzten Mengen auf 1 Teil angewandten HJ bezogen, wurden bei wechselnden Temperaturen erhalten:

Zers. HJ	0,1637	0,1669	0,1601	0,1706	0,1763	0,1957	0,2143	0,2363
T.	290°	310°	320°	340°	350°	394°	448°	518°.

Bei 320° ist ein Minimum der Zers., woraus folgt, dafs die Wärmetönung der Rk. bei dieser Temperatur null ist. Bei Temperaturen von 350, 448 und 518° zeigt sich, dafs die Zers. des Jodwasserstoffs mit von $^1/_2$—2 Atmosphären steigendem Druck zunimmt. (Dies Verhalten läfst darauf schliefsen, dafs Jodwasserstoff innerhalb der angegebenen Grenzen dem Boyle'schen Gesetz folgt, Jod mit steigen-

dem Druck stärker komprimiert wird als nach dem BOYLE'schen Gesetz. In der That hat bei Atmosphärendruck Jod bis etwa 500° eine etwas gröfsere DD. als die theoretische, u. dafs die DD. mit steigender Temperatur abnimmt, steht im Einklang mit der Beobachtung, dafs die Zunahme der Zers. bei steigendem Druck bei 350° weit stärker ist als bei 448° und hierbei stärker als bei 518°. Bei Temperaturen über 518° mufs die Zers. mit steigendem Druck abnehmen, weil bei höheren Temperaturen Joddampf eine unternormale DD. besitzt. Ref.)

Die Formel der *Reaktionsgeschwindigkeit* der Zers. des Jodwasserstoffes schliefst sich den Beobachtungsresultaten weit besser an, wenn man annimmt, dafs die Zers.-Geschwindigkeit der Konzentration direkt proportional ist, als unter der Annahme, dafs sie dem Quadrat der Konzentration proportional ist. Die Zers. erfolgt also wahrscheinlich nicht nach dem Schema $2HJ = H_2 + J_2$, sondern nach dem Schema $HJ = H + J$. Die Konstante der Bildung des Jodwasserstoffs aus seinen Komponenten ergab sich in Versuchen, die bei 448° angestellt wurden, als nahe mit derjenigen übereinstimmend, die aus den Zersetzungsversuchen bei gleicher Temperatur berechnet wurden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2603—11. 13/11. Heidelberg.) BODL.

J. W. Brühl, *Über einige Eigenschaften und die Konstitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen. Hydroxylamin* wurde nach der Methode von LOBRY DE BRUYN aus seinem Chlorhydrat gewonnen aber unter Anwendung eines kontinuierlich wirkenden Vakuumapparates, der sich von dem **89**. I. 309 beschriebenen nur wenig unterscheidet. Es gelang hierdurch, eine Ausbeute von 66% der theoretischen zu erhalten. K_{22}. des Körpers ist 58°; verflüssigt kann er auf 0° abgekühlt werden, ohne, wenn er nicht heftig erschüttert wird, zu erstarren. D^0_4. ist 1,2255, D^{10}_4. 1,2156 und $D^{22,5}_4$ 1,2044: die Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_\alpha$ ist 7,193, $\mathfrak{M}_{n_\alpha}$ 7,228 und die Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ 0,190. Die von KJELLIN (S. 1002) beschriebenen *Methyl-* und *Äthylhydroxylamin* wurden gleichfalls optisch untersucht. Für ersteres ist D^{20}_4. 1,0003, $\mathfrak{M}_\alpha$ 11,74, $\mathfrak{M}_{n\alpha}$ 11,80 und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ 0,31, für letzteres $D^{23,0}_4$. 0,9079, $\mathfrak{M}_\alpha$ 16,78, $\mathfrak{M}_{n\alpha}$ 16,83 und $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ 0,39. Die Werte der optischen Konstanten für die drei Homologen lassen sich mit der Beobachtung übereinstimmend unter der Annahme berechnen, dafs CH_2 denselben Wert hat wie in den übrigen Verbb. Die Atomrefraktion und -dispersion des Sauerstoffs in diesen Körpern wurde durch Vergleich mit den Werte für NH_3, Methylamin und Äthylamin berechnet und bei allen drei nahe gleich gefunden, nämlich im Mittel r_α 1,535, $r_{n\alpha}$ 1,565, $r_\gamma - r_\alpha$ 0,015; diese Werte stimmen mit den für Sauerstoff im W. und in den organischen Hydroxylverbb. gefundenen überein, weichen aber von denjenigen des Carbonylsauerstoffs und des Stickoxydsauerstoffs ab. Es kann also Hydroxylamin nicht die Konstitution $H_2N:O$ besitzen. Die spektrometrischen Konstanten des Stickstoffs in den Hydroxylaminen sind sehr nahe einander u. denen des Stickstoffs im NH_3 gleich, u. zwar r_α 2,332, $r_{n\alpha}$ 2,495 und $r_\gamma - r_\alpha$ 0,072. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2508—20. 13/11. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Victor Meyer u. **Walther Riddle**, *Über die Schmelzpunkte anorganischer Salze.* Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten mittels des von MEYER und FREYER beschriebenen Luftthermometers aus Platin, welches in die in einem geräumigen Platintiegel geschmolzenen Salze getaucht wurde. Die Bestimmung der Temperatur wurde vorgenommen, wenn die beständig umgerührte, geschmolzene M. bei der Abkühlung eben zu erstarren begann und das Umrühren erschwerte. Statt mit Luft wurde das Thermometer bei hohen Temperaturen, um Einw. des Sauerstoffs auf Chlorwasserstoff zu vermeiden, mit Stickstoff gefüllt. Die in den einzelnen Versuchsreihen erhaltenen Zahlen für die im Thermometer zurückbleibenden Gase zeigten Schwankungen bis zu etwa 15%; aus den Mittelwerten ergaben sich folgende F.:

Chlornatrium	Bromnatrium	Jodnatrium	Chlorkalium	Bromkalium
851	727	650	766	715

Jodkalium	Pottasche	Soda	Borax	Natriumsulfat	Kaliumsulfat
623	1045	1098	878	843	1073.

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2443—51. 13/11. Heidelberg.) Bodländer

O. Michel und **E. Grandmougin**, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf einige Superoxyde.* Die Einw. verläuft im wesentlichen nach den Formeln:

$$2NH_3 + 3Na_2O_2 = 2N + 6NaOH,$$
$$2NH_3 + 3BaO_2 = 2N + 3Ba(OH)_2,$$
$$2NH_3 + 6MnO_2 = 2N + 3Mn_2O_3 + 3H_2O,$$
$$2NH_3 + 3PbO_2 = 2N + 3PbO + 3H_2O_2.$$

Bei Blei- und Natriumsuperoxyd tritt auch Bildung von etwas Nitrat u. Nitrit auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2565—68. 13/11. [23/10.] Chemieschule Mülhausen i. E.) Wagner

H. L. Wheeler, *Über Doppelhaloide des Antimons und Rubidiums.* (Z. anorg. Ch. **5**. 253—64. — C. **93**. II. 964.) Arndt.

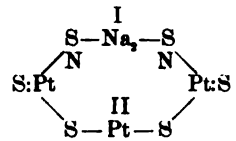
A. N. Firstoff, *Untersuchung des dreifach hydratierten Lithiumjodids.* Die Grenzform für die reinen Haloidsalze bildet die Tetrahydrorthoform, $RH_3(OH)_4 = RH.3H_2O$, die durch eine Reihe von Salzen vertreten ist, unter denen das $LiJ.3H_2O$, das einzige bislang bekannte Trihydrat eines einatomigen Metallsalzes. Beim Behandeln von Li_2CO_3 mit HJ und Einengen der Lsg. werden bei 0° lange, biegsame Nadeln erhalten, deren F. um 72° liegt; K. 200°, Zus. $JLiH_3(OH)_3 = LiJ.3H_2O$. Durch absol. A., sowie bei viermonatlichem Aufbewahren im Exsicc. über H_2SO_4 gelang die Wasserabspaltung nicht. Auch nach dem Durchleiten von gasförmigem HJ durch die wss. Lsg. von LiJ kryst. dasselbe Trihydrat. Beim Erhitzen im Luftbade auf 120° verliert das Salz allmählich $1H_2O$, doch bildet sich beim Erhalten im Exsicc. wieder teilweise obiges Trihydrat (auf Kosten der geschm. niedrigeren Hydrate). Bei 200° beginnt das geschmolzene Salz zu sieden, wobei W. bis zu 13% entweicht, und der K. auf 240° steigt; der Rückstand erstarrt bei 110°. Die große Beständigkeit des Jodlithiumtrihydrates im Gegensatz zu der Brom- und Chlorverb. steht in Einklang mit der schon früher (vgl. Bogorodski, S. 910) ausgesprochenen These. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 467—72. 13/5. [9/9.*] Kasan. Chem. Univ.-Lab.) Werner.

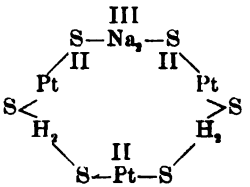
E. F. Smith und **Ph. Maas**, *Über das Atomgewicht von Molybdän.* (Z. anorg. Ch. **5**. 280—83. — C. **93**. II. 1000.) Arndt.

R. Schneider, *Über das Verhalten des Dinatriumplatosulfoplatinats gegen Wasser und über zwei neue Sulfosalze des Platins.* Das Dinatriumplatosulfoplatinat, $Na_2S,PtS,PtS,\{PtS_2$, $Na_2S,PtS,PtS,\{PtS_2$, zerfällt unter der Einw. von sd. W. nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}Na_2S,PtS\\Na_2S,PtS\end{matrix}\right\}PtS_2 \quad \left.\begin{matrix}Na_2S,PtS\\Na_2S,PtS\end{matrix}\right\}PtS_2 \quad = \quad \underset{\text{I}}{Na_2S,PtS\}2PtS_2} + \underset{\text{II}}{3(Na_2S,PtS]}.$$

Von den Prodd. dieses Zerfalles ist das erste zu bezeichnen als *Natriumplatodisulfoplatinat*, I, lockeres Pulver, unl. in W., welches bei Luftzutritt zerfällt. W. erteilt dieser Verb. die Konstitutionsformel I.





Das Prod. II, bezeichnet als *Natriumsulfoplatosat*, scheint nur vorübergehend in der wss. Lsg. zu existieren und nach der Gleichung:

$$3(Na_2PtS_2) + 4H_2O = 2(H_2PtS_2),Na_2PtS_2 + 4NaOH$$

(III)

in Natronhydrat und *Hydrogennatriumsulfoplatosat*, III, kastanienbrauner Nd., aus wss. Lösung durch A. fällbar, zu zerfallen. (J. pr. Chem. **48**. 411—24. September. Berlin.) FROMM.

Organische Chemie.

A. D. Herzfelder, *Über das verschiedene Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution in der aliphatischen Reihe.* Bei Fortführung der S. 194 mitgeteilten Unterss. gelangte der Vf. zu der folgenden Abänderung des von MEYER u. MÜLLER ausgesprochenen Substitutionsgesetzes in der aliphatischen Reihe. Wird in ein Monohalogenid ein zweites Halogenatom eingetragen, so tritt dasselbe immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits halogenierten benachbart ist. Bei weiterer Substitution gilt das nur für das Brom, von welchem immer nur ein Atom glatt an ein Atom C gebracht werden kann. Ein normaler KW-stoff nimmt bei der glatten Bromierung gerade so viel Brom auf, als er Kohlenstoffatome enthält. Dagegen tritt ein drittes Chloratom häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom, und es konnte z. B. das symmetrische Trichlorpropan aus keinem der verschiedenen Dichlorpropane erhalten werden. Folgende Resultate wurden erhalten:

$CH_3.CH_2.CHCl_2$	lieferte	$CH_3.CHCl.CHCl_2$
$CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$	„	$CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$
$CH_3.CHCl.CH_2Cl$	„	$CH_3.CHCl.CHCl_2$
$CH_3.CCl_2.CH_3$	„	$CH_3.CCl_2.CH_2Cl$
$CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$	„	$CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$
$CH_3.CCl_2.CH_2Cl$	„	$CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$
$CH_3.CHCl.CHCl_2$	„	Pentachlorpropan.

Das aus Propylidenchlorid durch Antimonpentachlorid in Chloroformlsg. erhaltene, bei 132° siedende Öl ist mit dem früher aus Propylenchlorid erhaltenen *Chlorpropylenchlorid*, $CH_3.CHCl.CHCl_2$, identisch. Aus Trimethylenchlorid wurde das bei 158° sd. *Chlorpropylidenchlorid* erhalten. Acetonchlorid wird durch Sättigung mit Chlorgas und Zufügung eines Tropfens Antimonpentachlorid in das bei 123° sd. Produkt $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ verwandelt. *Trichlorhydrin* wird aus käuflichem Allylchlorid durch Einleiten von Chlor erhalten. Es giebt bei Behandlung mit Antimonpentachlorid ein bei 180° sd. *Tetrachlorpropan* von der wahrscheinlichen Konstitution $CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$. Ein bei 164° sd. *Tetrachlorpropan* der Konstitution $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ wurde aus gechlortem Acetanchlorid erhalten. Chlorpropylenchlorid gab mit Antimonchlorid ein bei 190—195° sd. *Pentachlorpropan*. — *Tribromhydrin* ist einer weiteren glatten Bromierung völlig unzugänglich. Hexan, Heptan u. Oktan geben bei der Bromierung, resp. *Hexabromhexan*, *Heptabromheptan* und *Oktobromoktan*, die aber bisher nur als schwerflüssige unreine Öle erhalten wurden, deren Zus. und Kon-

stitution noch nicht feststeht. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2234—38. 13/11. Heidelberg.) BODLÄNDER.

J. Kondakoff, *Über die Synthesen bei Linksdrehung von Chlorzink.* (Forts. v. S. 857.) Vf. wendet sich der Synthese der Ester der tertiären A. aus Äthylen-KW-stoffen und organischen Säuren zu. Trimethyläthylen und Essigsäure in äquivalenter Menge werden bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (3—5 g auf 25 g KW-stoff) im Kolben bei Zimmertemperatur reagieren gelassen. Der Chlorzink beginnt sofort sich zu lösen, und scheiden sich lange, nadelförmige Krystalle aus, während die Fl. sich in zwei Schichten sondert. Der Kolbeninhalt wird mit W. gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. Es resultiert der *tertiäre Amylessigester* (K. 124—124,5°); Ausbeute nach 20-stündiger Rk. 20% von der theoretisch zu erwartenden Menge. Bei längerem Stehenlassen ist die Ausbeute reichlicher, doch bildet sich dabei auch Diamylen. Die Krystalle, sehr unbeständig, l. sich in W. zu tertiärem Amylacetat (ohne Ausscheidung von $Zn(OH)_2$). Vf. findet in denselben sehr wechselnde Mengen Essigsäure, doch macht der Gehalt an $ZnCl_2$ die Zus. $C_5H_{10}CH_2.COHO.2ZnCl_2.CH_3COOH$ am wahrscheinlichsten. Da der Essigsäuregehalt zudem mit der Dauer der Rk. abnimmt, teilt Vf. dieser Verb. die Rolle des Essigsäure-Überträgers zu. — Bei der entsprechenden Behandlung von Ameisensäure wird der *tertiäre Ameisensäureamylester* erhalten (18% von der theoretischen Ausbeute), eine helle, durchsichtige Fl., leichter als W., mit an Amylacetat erinnerndem Geruch, K_{756}. 112—113°. Die Analyse, sowie Dampfdichtebestimmung nach V. MEYER führen zur Formel $C_5H_{10}HCOHO$, D^0_0. 0,9086, D^{15}_0. 0,8953, D^{15}_{15}. 0,8961. Beim Zerlegen mit gasförmigem HCl resultiert tertiäres Amylchlorid und Ameisensäure. Die Krystalle der Doppelverbb. wurden nicht genauer untersucht. — Mit Propionsäure resultiert der *tertiäre Propionsäureamylester* (19% von der theoretischen Ausbeute); $C_5H_{10}CH_2CH_2COHO$. Dem vorigen ähnlich, D^0_0. 0,8769, D^{15}_0. 0,8637, D^{15}_{15}. 0,8545. — Synthese des *tertiären Normalbuttersäureamylesters*, $C_5H_{10}.CH_2.CH_2CH_2COHO$, Ausbeute 18%, K_{757}. 164°, D^0_0. 0,8766, $D^{14,5}_0$. 0,8646. Giebt beim Zersetzen mit gasförmiger HCl tertiäres Amylchlorid und Buttersäure. — *Tertiärer Isobuttersäureamylester*, Ausbeute 17% nach 20 Stunden, 35% nach 40 Stunden, K_{762}. 153—155°. Da das Produkt etwas Diamylen beigemengt enthielt, entsprachen die analyt. Resultate nicht genau der Zus. $C_5H_{10}(CH_3)_2CH.COHO$, D^0_0. 0,8706, D^{15}_0. 0,8592. — *Tertiärer Isovaleriansäureamylester*, $C_5H_{10}.C_5H_{10}O_2$, Ausbeute 37% nach 40 Stunden, $K_{762,5}$. 173—174°, D^0_0. 0,8729, D^{14}_0. 0,8606. Durch gasförmige HCl zers. zu tertiärem Amylchlorid und Isovaleriansäure. — Unter gleichen Bedingungen werden von organischen Säuren addiert *Isobutylen* und *Tetramethyläthylen*. Isobutylen wird mit $ZnCl_2$ + Essigsäure im geschmolzenen Rohre aufbewahrt. Es bilden sich obige Krystalle, deren $ZnCl_2$-Gehalt der Zus. $C_4H_9CH_2.COHO.2ZnCl_2.CH_3COHO$, am nächsten kommt (Gehalt an Essigsäure nicht untersucht), und die bei der Zers. mit W. *tertiären Isobutylessigester* liefern; zudem ist alles Isobutylen in erwähnten Ester übergegangen, K. 51°. Tetramethyläthylen giebt beim Schütteln mit Essigsäure bei Ggw. von $ZnCl_2$ unter gleichen begleitenden Erscheinungen den *tertiären Hexylessigester*, eine leichte, bewegliche Fl. mit dem K_{757}. 143°; nicht ausführlich untersucht. — Die bei doppelter Bindung mit einem asymmetrischen C-Atom begabten KW-stoffe der Äthylenreihe bilden also in Ggw. von nur wenig $ZnCl_2$ schon bei gewöhnlicher Temperatur äußerst leicht obige Ester mit organischen Säuren. Das Bindeglied ist die Verb. $C_nH_{2n}R.COHO.2ZnCl_2.RCOHO$. Wie bezügliche Verss. zeigen, geben Äthylen und Propylen erwähnte Rk. nicht, da dieselben im allgemeinen nur mit solchen KW-stoffen beobachtet wird, die mit $ZnCl_2$ krystall. Doppelverbb. eingehen (vergl. a. a. O.). Über die Reaktionsfähigkeit der höheren homologen KW-stoffe in dieser Richtung will Vf. keine bestimmten Schlüsse aussprechen. (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 739—56. [9/9.*] Warschau. Univ.-Lab. für med. Chemie; J. pr. Chem. **48**. 467—87.) WIEDOL.

M. Konowaloff, *Nitrierende Wirkung der Salpetersäure auf die Grenzkohlenwasserstoffe.* (Forts. v. S. 858.) Beim Erwärmen von *normalem Hexan* (K. 67,5—68°, D^{20}_0. 0,6583) mit HNO_3 (D. 1,075) auf 140° im zugeschmolzenen Rohre, wie oben (vergl. a. a. O.) resultiert *Nitrohexan*, $C_6H_{13}NO_2$, eine farblose Fl. mit eigentümlichem Geruch und brennendem Geschmack, K_{755}. 176°, in W. und starker HCl swl., l. selbst W., mischbar mit A., Ä., Bzl., Chlf., D^0_0. 0,9509, D^{20}_0. 0,9357, n_{24} 1,416 244, Molekularrefraktion 35,26. In konz. Kalilauge beim Kochen ll., um daraus durch Säuren wieder abgeschieden zu werden. Giebt die LIEBERMANN'sche Rk. und mit $KNO_2 + H_2SO_4$ Pseudonitrolreaktion. Die alkal. Lsg. giebt mit Br *Bromnitrohexan*, $C_6H_{12}Br.NO_2$, eine schwere Fl., die mit den Wasserdämpfen übergeht; zu Thränen reizender Geruch; erstarrt nicht bei —10°. In konz. Alkalien unl., D^0_0. 1,3804, D^{20}_0. 1,3616, $n_{22,5}$ 1,3519, Molekularrefaktion 42,84. Vorliegendes Nitrohexan wird durch Zn + Eisessig reduziert zu *Methylbutylketon*, $C_6H_{12}O$ (K. 126—128°, giebt mit $NaHSO_4$ kryst. Verbb., auf Aldehyde negative Rk.), sowie *Normal-β-hexylamin*, $CH_3CH(NH_2)(CH_2)_3CH_3$ (K. 116—118°). Es liegt nach allem *Methylbutylnitromethan*, $CH_3CHNO_2(CH_2)_3CH_3$, vor. — 2. *Normalheptan* (K. 97—98°, D^0_0. 0,6973) giebt beim Erwärmen mit HNO_3 (D^0. 1,075) auf 125—130° *Nitroheptan*, $C_7H_{15}NO_2$, und zwar *Methylamylnitromethan*, eine in W. u. starker HCl unl. Fl.; mischbar mit organischen Lösungsmitteln; von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, D^0_0. 0,9466, D^{20}_0. 0,9306, D^{80}_0. 0,9221, n_{22} 1,424 203, Molekularrefraktion 39,85, K. 194—196°. Ll. in konz Kalilauge. Giebt die LIEBERMANN'sche und Pseudonitrolreaktion. Die alkal. Lsg. giebt mit Br das *Bromnitroheptan*, $C_7H_{14}BrNO_2$; farblose Fl. mit zu Thränen reizendem Geruch, destilliert mit den Wasserdämpfen, D^0_0. 1,3363, D^{20}_0. 1,3154, n_{22} 1,466 52, Molekularrefraktion 47,29. — Die Reduktion des Nitroheptans geht am besten mit Sn + HCl oder mit Zinkstaub in alkal. Lsg. beim Erwärmen. Es resultiert das *Methylamylketon*, $C_7H_{14}O$ (verhält sich analog dem vorigen; farblose, angenehm pfefferminzartig riechende Fl., K. 148,5—149°, D^{20}_0. 0,8302, D^0_0. 0,8163), sowie *Heptylamin*, $CH_3.CH(NH_2)C_5H_{11}$, sd. bei 141,5° (761 mm), D^0_0. 0,7815, D^{20}_0.0,7655, $D^{18,5}_0$. 0,7666, D^{80}_0. 0,7585, $n_{18,5}$ 1,419 97, Molekularrefraktion 37,96. Das HCl-Salz ist ll. in W. und A., zll. in C_6H_6, etwas wl. in Ä., zwl. in h. PAe., Krystalle aus Ä. in asbestähnlichen Nadeln, die bei 115—118° schm. Das H_2SO_4-Salz ist wl., kryst. schlecht. Das Chlorplatinat ist ll. in h. W., wl. in k. W., krystallisiert in gelben glzdn. Blättchen. Vorliegendes Amin bindet seinem Verhalten nach das NH_2 sekundär, hält aber solches mit primärer Bindung beigemengt. — 3. Beim Erwärmen von *Normaloktan* mit HNO_3 (D. 1,075) resultiert *Nitrooktan*, und zwar *Methylhexylnitromethan*, $CH_3(CH_2)_5CH(NO_2).CH_3$. Es sd. unter partieller Zers. bei 210—212°, K_{40}. 123—124°. Geruch ähnlich dem Nelkenöl, D^0_0. 0,936 45, D^{20}_0. 0,920 11, D^{36}_0. 0,9169, n_{22} 1,427 43, Molekularrefraktion 44,56. Ist in seinen chemischen Eigenschaften den obigen ähnlich und giebt analoge Derivate. Das *Bromid* sd. unter partieller Zers. bei 133—138°, D^{24}_0. 1,2608, n_{21} 1,4659, Molekularrefraktion 52,28. Das *Oktylamin*, $CH_3(CH_2)_5.CH.(NH_2).CH_3$, ist in seinen chem. Eigenschaften dem obigen ähnlich, K_{754}. 163—164°, D^0_0. 0,7887, D^{20}_0. 0,7745, $D^{24,5}_0$. 0,7716, $n_{24,5}$ 1,423 19, Molekularrefraktion 42,689. Das HCl-Salz krystallisiert, wenn auch schwierig, aus W. Das H_2SO_4-Salz bildet eine zähe, teigige Masse. Das Chlorplatinat krystallisiert aus wss. Lsg. in gelben Muscheln. Auch das *Methylhexylketon* ist obigem entsprechend ähnlich, K. 170—176°. — Das Nitroketon giebt beim Erwärmen mit Säuren in alkoh. oder wss. Lsg. unter 100° kein Keton, wird aber (durch HCl) unter Bildung amorpher Körper zerstört. — 4. Beim Erwärmen von *Diisopropyl* mit HNO_3 (D. 1,075) auf 125° wird eine sehr geringe Menge kleiner perlenartiger Krystalle erhalten; in W. und A. unl., F. 206—208°, nicht analysiert. Das Hauptprod. ist *Dimethylisopropylnitromethan*, $\frac{CH_3}{CH_3}>CNO_2—CH<\frac{CH_3}{CH_3}$, ölige, nach Campher riechende Fl., K. 170—174°, erstarrt bei 0° zu Krystallmuscheln,

die bei 5—7° schm., D^{1}_{0}. 0,9710, D^{20}_{0}. 0,9614, D^{22}_{0}. 0,9592, n_{22} 1,425 516, Molekularrefraktion 34,96. In konz. Kalilauge unl. Das Reduktionsprodukt, in dem kein neutraler Körper wahrgenommen, ist vorläufig wenig untersucht. (Forts. folgt.) (J. Russ. phys.-chem. Ges. [1.] **25**. 472—500. [9/9.*] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) WIHTOL.

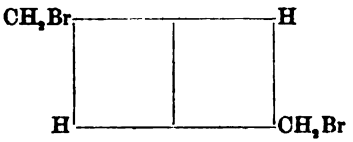
J. Bewad, *Die Synthese von Mononitroparaffinen.* In einem mit CO_2 gefüllten und mit Sicherheitsventilen versehenen Kolben werden Zinkalkyle in äth. Lsg. und Haloidnitroverbb. unter Abkühlung allmählich vereinigt. Aus Zinkmethyl u. Monobromnitroäthan entsteht neben brennbaren Gasen, welche keine ungesättigten KW-stoffe enthalten, *sekundäres Nitropropan*, K_{150}. 117—120°, D. 1,024. Das Nitropropan giebt mit Ätzkali ein Pseudonitrol, F. 76°, und mit Brom ein Monobromnitropropan, K_{712}. 151—153°. Nitroäthan entsteht bei dieser Rk. nur in geringer Menge. Aus Zinkäthyl und Monobromnitroäthan entstehen *sekundäres Nitrobutan*, K_{747}. 138—139°, D^{0}. 0,9877, welches ein Pseudonitrol, F. 58°, giebt, und Nitroäthan neben KW-stoffen. Aus Zinkmethyl und sekundärem Bromnitropropan entsteht *tertiäres Nitrobutan*, F. 24°, K_{743}. 126—126,5°, welches keine der Rkk. der primären und sekundären Nitroverbb. giebt und bei der Reduktion ein primäres Amin liefert, dessen HCl-Salz bei ca. 270° schm. Neben dem tertiären Nitrobutan entsteht sekundäres Nitropropan. Aus Zinkmethyl und Dibromnitroäthan entstehen tertiäres Nitrobutan, sekundäres Nitropropan und Nitroäthan. Das tertiäre Nitrobutan entsteht auch aus Zinkmethyl u. Chlorpikrin. Das *tertiäre Nitropentan (Dimethyläthylnitromethan)*, K_{748}. 149—151°, D^{0}. 0,9783, entsteht aus Zinkäthyl u. Bromnitropropan neben sekundärem Nitropropan und unges. KW-stoff, oder aus Zinkmethyl und Bromnitrobutan neben sekundärem Nitrobutan. Aus Zinkäthyl und Dibromnitroäthan entstehen *tertiäres Nitrohexan*, K_{749}. 170—172°, D^{0}. 0,9775, sekundäres Nitrobutan und Nitroäthan. Aus Zinkäthyl und Chlorpikrin entstehen *tertiäres Nitroheptan (Triäthylnitromethan)*, welches nicht rein erhalten wurde, *sekundäres Nitropentan*, K_{746}. 152—155°, D^{0}. 0,9757, dessen Bromderivat, D^{0}. 1,4562, bei ca. 180° siedet, *primäres Nitropropan* und Nitromethan. In den oben beschriebenen Rkk. wird das Haloid ersetzt: 1. durch die Alkylgruppen der Zinkalkyle, 2. durch Wasserstoff, 3. durch Alkylgruppen und Wasserstoff. Bei den Rkk. mit Zinkäthyl bildet sich stets Äthylen und Wasserstoff, bei den Rkk. mit Zinkmethyl bildet sich Methan (keine ungesättigten KW-stoffe). Die Substitution von Halogen durch Wasserstoff verläuft in diesem Falle nach den folgenden Gleichungen:

1. $H_3C.CH.BrNO_2 + Zn(CH_3)_2 = H_3C.CHNO_2.(ZnCH_3) + CH_3Br$,
2. $H_3C.CH.NO_2(ZnCH_3) + 2H_2O = H_3C.CH_2NO_2 + Zn(OH)_2 + CH_4$.

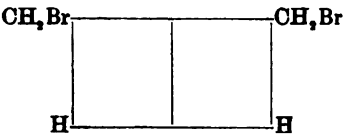
(J. pr. Chem. **48**. 345—83. 30/10. Neu-Alexandria in Rufsland.) FROMM.

G. Griner, *Neue Synthese des Erythrits und eines isomeren Erythrits.* Vf. hat vor einiger Zeit die Synthese des Erythrits mit Hilfe des Butadiens ausgeführt (**93**. I. 877). Die Theorie läfst vermuten, daſs diese Substanz ein Isomeres haben muſs, das zu dem natürlichen Erythrit dieselbe Beziehung hat, wie die Traubensäure zu der inaktiven Weinsäure, und Vf. teilt in der vorliegenden Arbeit die Synthese eines bisher unbekannten, durch Kompensation inaktiven Erythrits, sowie eine neue Synthese des gewöhnlichen Erythrits mit. Das Butadiendibromid, das man durch Addition eines Mol. Br zum KW-stoff bei sehr niedriger Temperatur erhält, von der Formel $CH_2{=}CH{-}CHBr{-}CH_2Br$, ist in dieser Form unbeständig und verwandelt sich bei 100° rasch in einen bei 53—54° schm. u. bei 92—93° unter 1,5 cm Druck siedenden Körper von der Zus. $CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$, daneben bildet sich noch ein anderes Bromid in geringer Menge, das flüssig ist und unter 2 cm Druck bei 70° sd. Das feste Bromid giebt durch Addition von Brom das von CAVENTOU beschriebene Tetrabromid, $C_4H_6Br_4$, während das flüssige Bromid nur das Tetrabromid von CIAMICIAN und MAGNAGHI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3064) liefert. Beide Tetrabromide ent-

stehen zusammen, wenn man das Butadien mit überschüssigem Brom behandelt. Die Isomerie der beiden Butadiendibromide ist analog mit der von disubstituierten Äthylenverbb., z. B. Fumar- und Maleïnsäure, ihre Formeln lassen sich schreiben:



Festes Bromid I

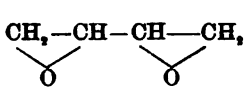


Flüssiges Bromid II

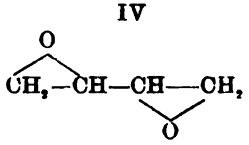
Durch Addition von zwei Hydroxylen mittels Permanganats mufste man zu zwei Dibromhydrinen gelangen, das eine von II identisch mit dem des inaktiven natürlichen Erythrits, das andere von I von dem unbekannten, durch Kompensation inaktiven Erythrit abstammend. Es wurde erhalten aus II ein bei 135° schm. Körper, identisch mit dem von CHAMPION erhaltenen Dibromhydrin des gewöhnlichen Erythrits, u. aus I das bei 83° schm. Dibromhydrin, $C_4H_8Br_2O_2$. Aus demselben wurde weiter das Dibromdiacetin, $C_4H_6Br_2O_2(C_2H_3O)_2$, F. 96°, dargestellt, das entsprechende Diacetin aus II schm. bei 133—134°.

Um von den Dibromhydrinen zu den entsprechenden Erythriten überzugehen, benutzte Vf. dieselbe Methode, die PRZYBYTEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1092) angewandt hat, um von dem Dichlorhydrin zum gewöhnlichen Erythrit zu gelangen. Mit dem Dibromhydrin aus II entstand dasselbe Dioxyd, das PRZYBYTEK erhalten, F. —15°, K. 49° unter 2 cm Druck, das sich leicht in natürlichen Erythrit verwandeln läfst und die Formel III hat. Mit dem Dibromhydrin aus I entstand eine farblose, bewegliche Fl., F. 4°, K. 59—60° unter 3 cm Druck, deren Zus. durch die Formel IV ausgedrückt wird.

III



IV



Durch Einw. von W. bei Wasserbadtemperatur erhält man seidenglänzende Krystallbüschel, die bei 72° schm. und ll., sogar zerfliefslich sind. Ihre Löslichkeit in A. ist gröfser, als die des gewöhnlichen Erythrits, Zus. $C_4H_{10}O_4$. (C. r. **117**. 553 bis 556. [23/10.*].) SACHSSE.

G. Ponzio, *Über die Zusammensetzung des Rüböls.* Die von REIMER u. WILL aus dem Rüböl isolierte u. als Behensäure beschriebene Substanz, F. 75°, ist Arachinsäure. Das Rüböl enthält demnach *Erukasäure* und *Rapinsäure* als Glyceride und ca. 4% Arachinsäure. (J. pr. Chem. **48**. 487—88. September. Univ.-Lab. Turin.) FROMM.

Victor Kulisch, *Über die Darstellung der Methyl-3-pentansäure und die Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Barium- und Silbersalzes.* In dem Kolben *K* (Fig. 127) werden je 1 Mol. Malonsäureester und sekundäres Butyljodid vereinigt. Im Kolben K_2 befindet sich eine Lsg. von Natriumäthylat (1 : 20), welche durch einen Druck auf den Gummiballon *B* durch *A* zum Ausfliefsen gebracht wird. Durch eine Klemmschraube bei *s* wird der Zufluſs derartig reguliert, daſs je nach fünf Sekunden ein Tropfen ausfliefst. Wenn alles Natriumalkoholat eingetragen ist, wird bei *s* vollständig geschlossen, der Kolben K_2 entfernt und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich nur wenig Alkylengas bildet, was sich an dem mit Bromwasser gefüllten U-Rohr *U* konstatieren läfst. Nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}H_5C_2\\H_5C\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\J\end{matrix} + H_2C(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5ONa =$$
$$\begin{matrix}H_5C_2\\H_5C\end{matrix}>CH.CH.(COOC_2H_5)_2 + NaJ + C_2H_5OH$$

entsteht bei dieser Rk. *Sekundärbutylmalonsäureester*, K. 224 bis 225°, welcher durch Verseifung in die *Sekundärbutylmalonsäure*, F. 76°, übergeht. Die letztere Säure geht durch Schmelzen unter Verlust von CO_2 in *Methyl-3-pentansäure*, K. 196—198°, über. Aus den Löslichkeitsbestimmungen der Salze dieser Säure (vergl. Monatshefte f. Chemie RAUPENSTRAUCH **85**. 850, DESZATHY **93**. II. 194) berechnet Vf. die Löslichkeit des Calciumsalzes $L = 12{,}642 + 0{,}311\,85\,(t-1) - 0{,}003\,83\,(t-1)^2$, des Bariumsalzes $L = 11{,}711 - 0{,}333\,72\,t + 0{,}004\,64\,t^2$, des Silbersalzes $L = 0{,}8803 - 0{,}00287\,t + 0{,}000\,066\,t^2$. (Monatshefte für Chemie **14**. 559—71. 30/9. [13/7.*] Wien. Univ.-Lab. Prof. LIEBEN.)

FROMM.

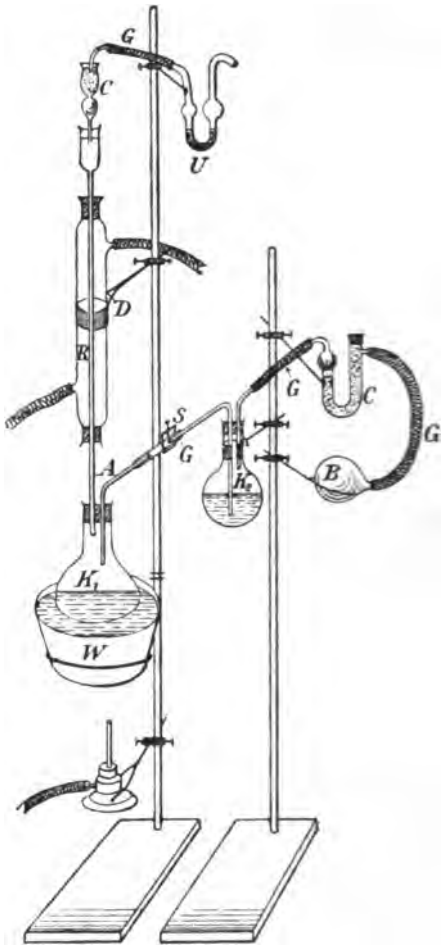


Fig. 127.

Fr. Weiss, *Über Anhydrohippursäureester*. In einer vorläufigen Mitteilung (Seite 424) zeigte Vf., daſs der Hippursäurephenylester, $C_{15}H_{13}NO_3$ mittels $POCl_3$ unter Wasserabspaltung in eine Substanz $C_{15}H_{11}NO_2$ (sehr beständig gegen Alkalien) übergeht. Ein gleiches Verhalten zeigen der Benzoylamidopropionsäurephenylester, $C_{16}H_{15}NO_3$, u. der Benzoylamidophenylessigsäurephenylester, und geschieht die Umwandlung der Hippursäureester zu Anhydroestern nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2R = C_6H_5.CO.N-CH + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C(OR)$$

Freies Chlor wirkt auf den Anhydrohippursäurephenylester unter Aufnahme von zwei Atomen Chlor und Bildung des sehr veränderlichen Körpers $C_{15}H_{11}Cl_2NO_2$ (spaltet bald HCl ab).

Phosphorpentachlorid giebt mit dem Anhydrohippursäureester ein Chlorprodukt, aus welchem durch Verseifen mit W. *Oxyhippursäurephenylester*, $C_6H_5.CO.NH.CH.(OH)COOC_2H_5$ (F. 170°, Nädelchen aus viel h. W.; wl.), resultiert. Letzterer zerfällt

beim Erhitzen mit Alkalien in Benzoësäure, Phenole, Ammoniak und Oxalsäure; beim vorsichtigen Behandeln mit Alkalien dagegen in Benzamid, Phenol u. Glyoxylsäure. Mittels PCl_5 und Verseifen des Prod. erhielt Vf. aus der Anhydroverb. des Benzoylamidopropionsäurephenylesters den *α-Benzoylamido-α-oxypropionsäurephenylester*, $C_{16}H_{15}NO_4$ (F. 134°), welcher mit Alkalien in Ammoniak, Phenol, Benzoësäure u. Brenztraubensäure zerfällt u. sich überhaupt wie Oxyhippursäurephenylester verhält.

Die Spaltung des Benzoylamidoxypropionsäureesters entspricht jener der Merkaptursäuren und des Cysteïns:

$$(C_6H_5.CO)NH.\dot{C}H(OH).CO_2R + 2H_2O =$$

Benzoylamidooxypropionsäureester

$$C_6H_5CO_2H + NH_3 + ROH + CH_3CO.CO_2H,$$

$$(CH_3.CO)NH.\dot{C}H(SC_6H_5).CO_2H + 2H_2O =$$

Merkaptursäure

$$CH_3.CO_2H + NH_3 + C_6H_5SH + CH_3.CO.CO_2H.$$

Es ergäbe sich daher durch Ersatz der Hydroxylgruppe des Benzoylamidooxypropionsäureesters durch einen Merkaptanrest oder durch eine SH-Gruppe ein einfacher Weg zur Synthese der Merkaptursäuren, resp. des Cystins. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2641—45. 13/11. [2/11.] Freiburg i. Br. Univ.-Lab. [Prof. BAUMANN.])

WACHTER.

Johannes Thiele, *Über Isocyantetrabromid (Tetrabromformalaxin)*. (Vorläufige Mitteilung.) Durch Oxydation der Amidotetrazotsäure (**92**. II. 403) in sehr stark alkal. Lsg. entstehen Salze des Azotetrazols:

$$\begin{matrix} N.N \\ \| \\ N.NH \end{matrix} > C.N : N.C < \begin{matrix} N{-}N \\ \| \\ NH.N \end{matrix},$$

dessen Reduktionsprod., das Hydrazotetrazol, bei der Behandlung mit Brom zuletzt in das *Isocyantetrabromid (Tetrabromformalaxin)*, $Br_2C : N.N : CBr_2$ (F. 42°, Prismen aus Eg.; sll. in Ä.; unl. in W.; mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig), übergeht. In der Kälte riecht das Bromid wenig, in der Wärme dagegen die Schleimhäute stark angreifend.

Konz. Schwefelsäure löst das Bromid in der Wärme unter Entwicklung von Kohlensäure u. Bromwasserstoff (mit Br u. SO_2 gemengt) u. Bildung von Hydrazinsulfat (F. 256°), welches durch W. ausgefällt wird:

$$Br_2C : N.N : CBr_2 + 4H_2O = 4HBr + 2CO_2 + N_2H_4.$$

Durch verd. Schwefelsäure wird das Tetrabromid bei mehrstündigem Erhitzen auf 250—300° oxydiert.

Durch verd. Salzsäure wird das Tetrabromid bei 250—300° (einige Stunden) in Stickstoff und Ammoniak gespalten.

In ätzenden Alkalien löst sich das Tetrabromid rasch beim gelinden Erwärmen, aus welcher Lsg. bei der Dest. eine Verb. gewonnen wird, welche durch Säuren in Kohlensäure und Hydrazin zerfällt. Diese Verb. ist wahrscheinlich i-Cyanoxyd, OC : N.N : CO, oder ein Polymeres.

Bei Ggw. eines oxydierbaren Körpers (Alkohol, Eisenoxydul etc.) tritt bei der Zers. des Tetrabromids durch Alkali ein starker Geruch nach Isonitril auf. Das Gleiche geschieht bei der Zers. des Tetrabromids in alkoh. Lsg. durch Zinkstaub u. etwas Chlorzink, und liegt hier vermutlich das noch unbekannte *Isocyan*, C:N.N:C, vor. Bequemer läßt sich letzteres vermutlich vom Hydrazin aus darstellen, und ist

Vf. mit Verss. hierüber beschäftigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2645—47. 13/11. [2/11.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Emil Fischer u. **C. Liebermann**, *Über Chinovose und Chinovit.* Das zuckerartige Prod., das neben Chinovasäure durch alkoh. Salzsäure aus Chinovin entsteht, muſs als *Äthylchinovosid*, d. h. als Äthylglukosid eines echten Zuckers der Chinovose betrachtet werden. Diese entsteht aus Chinovit durch verd. Säuren und wurde in *Phenylchinovosazon*, $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$, isoliert, F. 193—194°. Der Zucker selbst ist eine Pentose, er liefert mit HCl, nach TOLLENS und GÜNTHER behandelt, *Methylfurfurol*. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2415—20. 13/11. [9/10.].) WAGNER.

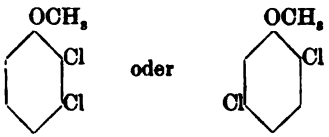
Hugo Erdmann, *Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Kaliumcyanats.* Ferrocyankalium wird gröblich zerkleinert und in eisernen Schalen erhitzt, bis es durchaus weiſs geworden, dann gepulvert u. völlig entwässert. 200 g davon werden warm mit 150 g $K_2Cr_2O_7$ innig gemischt und in der Eisenschale oxydiert (s. ERDMANN, anorgan. Präparate). Das warm zerriebene Reaktionsprod. wird im siedenden Wasserbade 10 Minuten lang mit 900 ccm 80%ig. A. und 100 ccm Methylalkohol gekocht. Man dekantiert durch ein Filter, kühlt Rückstand und Filtrat rasch ab u. verwendet die Mutterlauge ebenso noch 4—5-mal zum Ausziehen des Rückstandes. Das Cyanat — 65 g — wird mit Ä. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Der Mutterlauge fügt man unter Umschütteln 70 g in 100 ccm k. W. gel. $(NH_4)_2SO_4$ zu, verdampft u. zieht den Harnstoff mit 96%ig. A. aus. Wesentlich für gute Ausbeute an Cyanat ist schnelles Arbeiten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2436 bis 2443. 13/11. [1/10.].) WAGNER.

W. J. Sell und **T. H. Easterfield**, *Salze einer neuen Platinsulfoharnstoffbase.* Das Chlorid der Base $Pt(CSN_2H_4)(OH)_2$ wird erhalten, wenn man eine Platinchloridlsg. zu einer sd. Lsg. von Sulfoharnstoff in verd. HCl fügt. Es scheiden sich beim Vermischen der filtrierten Lsg. mit kons. HCl Nadeln von der Zus. $Pt(CSN_2H_4)_4Cl_2$ ab. Fügt man zu einer wss. Lsg. des Chlorids verd. H_2SO_4, so bilden sich reguläre Oktaeder des Sulfats. Das Pikrat ist in k. W. swl. und krystallisiert aus h. W. in schönen goldgelben Nadeln. Die freie Base ist noch nicht dargestellt worden. (British Association. [Section B.] Nottingham Meeting 1893: Chem. News **68**. 223. 10/11.) BODLÄNDER.

Thos. R. Carswell, *Über die Einwirkung von Jod auf einige Phenole und verwandte Verbindung in Gegenwart von freiem Alkali und eine neue Klasse von dabei entstehenden Verbindungen* (Schluſs von S. 1051). Die meisten der beschriebenen Massen enthalten lose gebundenes oder mechanisch beigemengtes Jod, welches beim Kochen der Stoffe mit W. und Kupfer entfernt wird. Der Vf. beschließt seine bisherigen Leistungen würdig durch die Annahme, daſs das Jod die Lücken ausfüllt, die er zwischen den Benzolkernen bei deren Gruppierung hat lassen müssen. Die „leeren und ringsum eingeschlossenen Räume sind wunderbar geeignet, Substanz, die sich in einem genügend feinen Zustande der Verteilung befindet, einzuschließen". „Scharfe Kanten und Winkel sind abnorme Naturprodd.", und das Jod gleicht die selben aus. Ein neues chemisches Grundgesetz ahnt der Vf. in der „Kugeligkeit" (spheroidicity), der die Mol. zustreben. (Chem. News **68**. 227—28. 10/11.) BODL.

F. W. Schlieper, *Über Halogenentziehung bei substituierten Phenolen.* Während m-Nitrophenol und sein Methyläther durch Zinnchlorür unter gleichzeitiger Einführung in die Amidoverb. entbromiert werden, werden o- und p-Nitrobromphenol nur zu gebromten Amidoverbb. reduziert. *Chlor-m-nitrophenol*, $C_6H_3Cl(NO_2)OH$, F. 120°, wird in die zugehörige Amidoverb. verwandelt, ebenso das zugehörige *Anisol* $C_6H_3(OCH_3)(NO_2)Cl$, hellgelbe Nädelchen aus Lg., F. 90°. *Jod-m-nitrophenol*, $C_6H_3J(NO_2)OH$, F. 134°, und sein *Anisol*, $C_6H_3J(NO_2)OCH_3$, hellgelbe Nadeln aus Lg.

F. 121—122°, werden bei der Reduktion gleichzeitig entjodet. Brom-o- und Brom-p-nitrophenol verloren ihr Brom bei der Reduktion nicht. Vf. hat nun im Methyläther des Chlor-m-nitrophenols die Nitrogruppe eliminiert u. o-Chloranisidin erhalten. Um zu beweisen, daſs das Chlor auch orthoständig zur Nitrogruppe ist, hat Vf. die



Nitrogruppe durch Chlor ersetzen wollen u. das gebildete Dichlorphenol mit dem aus p-Dichloranilin darzustellenden vergleichen wollen. Denn aus dem Chlor-m-nitrophenol kann nur die nebenstehende Verb. entstehen. Es ist aber nicht gelungen, das p-Dichloranilin zu diazotieren (vgl. ZETTEL S. 1091). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2465—71. 13/11. [5/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Arthur R. Ling und **Julian L. Baker**, *Halogenderivate des Chinons. Teil III. Derivate des Chinhydrons.* (Forts. von **92**. II. 165. 462.) In der Absicht, *Monochlorhydrone* darzustellen, lieſsen die Vff. Lgg. gleicher Moleküle Chinon u. Monochlorhydrochinon in W., resp. von Hydrochinon und Monochlorchinon auf einander einwirken. Es entstanden wahrscheinlich als Zwischenprodukte zwei verschiedene Chlorchinhydrone, $C_6H_4O_2.C_6H_3Cl(OH)_2$ und $C_6H_3ClO_2.C_6H_4(OH)_2$, die aber unbeständig sind und bei Erhitzung mit PAe. in dieselben Produkte zerfallen, nämlich Chinhydron und *Dichlorchinhydron*. Letzteres krystallisiert aus W. mit einem Mol. W. und schm. dann bei 70—72°, während aus Ä. das wasserfreie, bei 79—80° schm. Dichlorchinhydron entsteht. *Tetrachlorchinhydron* wurde am besten durch teilweise Oxydation von p-Dichlorhydrochinon mit Ferrichlorid dargestellt. Es krystallisiert mit 2 Mol. W. in dunkelvioletten Nadeln, wird bei 98° fast farblos und schmilzt unscharf zwischen 105 und 140°. Die wasserfreie Verb. ist hellgelblich, braun und schm. bei 140—145°. Aus Bzl. umkrystallisiert, zerfällt die wasserfreie Verb. in die Komponenten. Ein mechanisches Gemisch von p-Dichlorchinon und p-Dichlorhydrochinon verhält sich verschieden von dem wasserfreien Tetrachlorchinhydron u. schm. bei 126°. — Das *m-Derivat* wird am besten durch Auflösung von m-Dichlorchinon mit einem Überschuſs von m-Dichlorhydrochinon in einem Gemisch von Bzl. und PAe. erhalten. Es krystallisiert in braunen, langen, prismatischen Nadeln von rötlichem Schimmer und schm. bei 135°. Es ist dem m-Dichlorchinon sehr ähnlich u. zerfällt in den meisten Lgg. in seine Komponenten. *Hexachlorchinhydron* bildet sich bei Behandlung gleicher Mengen Trichlorchinon und Trichlorhydrochinon mit W., krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. W. u. schm. bei 115—117°. Ein *Oktochlorchinhydron* darzustellen, gelang nicht, wiewohl die verschiedensten Verss., ein solches zu erhalten, angestellt wurden.

Bei Behandlung von Monobromchinon mit Monobromhydrochinon u. h. W. oder durch teilweise Oxydation von Monobromhydrochinon entsteht *Dibromchinhydron*, wasserfreie, bei 98° schm. Nädelchen von Bronzeglanz. Das aus p-Dibromchinon dargestellte Tetrabromchinhydron bildet ein Dihydrat, welches dem analogen Chlorderivat ähnlich ist, und schm. unter Entfärbung bei 145—150°. Das aus p-Dichlorchinon und p-Dibromhydrochinon dargestellte *Dibromdichlorchinhydron* bildet ein bläulich-schwarzes Dihydrat, welches unter Wasserverlust sich bei 100° entfärbt und bei 130—135° schm. Ganz ähnlich ist das aus p-Dibromchinon und p-Dichlorhydrochinon dargestellte *Dichlordibromchinhydron*. — Die Beständigkeit der halogenierten Chinhydrone scheint um so geringer zu sein, je mehr Halogenatome im Mol. enthalten sind. (J. Chem. Soc. London **63**. 1314—27. November.) BODLÄNDER.

G. Cohn, *Kondensationsprodukte einbasischer Säuren mit Resorcin.* (J. pr. Chem. **48**. 384—411. — C. **93**. II. 807.) ARENDT.

Heinrich Gümbel, *Über nitrierte o-Jod- und o-Jodosobenzoësäure.* Während

aus o-Jodbenzoësäure durch HNO_3 nur Jodosobenzoësäure entsteht, bildet Salpeterschwefelsäure bei niederer Temperatur *Nitrojodosobenzoësäure*, $C_6H_3(JO)(NO_2)COOH$, Nadeln aus heifsem W., F. 192°, bei etwas höherer Temperatur *Nitrojodbenzoësäure*, $C_6H_3J(NO_2)COOH$, Nadeln aus h. W., zers. sich bei 194—196°, u. bei noch höherer Temperatur eine höher nitrierte, nicht rein erhaltene Benzoësäure. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2473—75. 13/11. [5/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ferd. Tiemann und **P. Krüger**, *Der Riechstoff des Veilchens.* Die bekannten natürlichen Quellen für diesen Riechstoff sind die frischen Veilchenblumen und die trockene Iriswurzel. Vff. haben diesen Riechstoff isoliert und chemisch untersucht, wobei sie von der Iriswurzel ausgingen. Der Riechstoff ist ein Keton, $C_{13}H_{20}O$, das Vff. Iron nennen. Zur Darst. destilliert man den Ätherextrakt der Wurzel in einem starken Strome Wasserdampf. Man erhält dabei 1. Myristinsäure, Oleïnsäure und andere fette Säuren, 2. die Methyläther dieser Säuren, 3. Spuren von Oleïnaldehyd, 4. einige neutrale Substanzen in geringen Mengen, 5. Iron. Dieses Gemisch wird in A. gelöst u. mit alkoh. Kalilsg. versetzt, um die freien Säuren zu sättigen u. die Ä. zu verseifen. Man gieſst dann in W. und nimmt die neutralen Öle mit Ä. auf. Der Verdampfungsrückstand des Ä. wird mit Wasserdämpfen destilliert, wobei das Iron mit Aldehyden und anderen Stoffen übergeht. Dieses Prod. wird mit Silberoxyd und W. zur Beseitigung der Aldehyde behandelt, und dann das Iron mit Phenylhydrazin in sein Hydrazon übergeführt. Man destilliert dann die M. mit Wasserdämpfen, um das überschüssige Hydrazin u. die anderen Verunreinigungen zu entfernen, setzt zu dem öligen Rückstande verd. Schwefelsäure und destilliert wieder, um die Substanz rein zu erhalten.

Das Iron ist ein in A., Ä., Chlf. etc. ll. Öl, das unter 16 mm Druck bei 144° sd., D. 0,939, Brechungsindex $n_D = 1{,}501\,13$. Es ist rechtsdrehend, bildet ein krystallinisches Oxim, F. 121,5°, durch Einw. von HJ entsteht der KW-stoff $C_{13}H_{18}$, den Vff. Iren nennen, K. 113—115° unter 9 mm Druck, D. 0,9402, $n_D = 1{,}5274$. Mit der Zeit verharzt das Iren an der Luft, es giebt Additionsprodd. mit Brom und mit Salpetersäure eine Nitroverb. mit dem den Nitrocymolen eigenen Bisamgeruch. Als Endprod. von Oxydationsmitteln giebt Iren eine Säure $C_{12}H_{12}O_6$ die Ioniregentricarbonsäure, die sich bei 150° unter Verlust von W. in ein Anhydrid, K. 224°, verwandelt. Die Säure ist das Carboxylderivat der Dimethylhomophtalsäure. Als Zwischenprodukte erhält man folgende Körper: Trioxydehydroiren, $C_{13}H_{16}O_3$, F. 154—155°, Iregenondicarbonsäure, $C_{13}H_{14}O_5$, F. 227°, Iregenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$, F. 227°.

Synthetische Versuche. In dem Citronenöle u. in dem Öle von Andropogon citratus findet sich ein Aldehyd, *Citral*, $CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.COH$. Derselbe kondensiert sich unter dem Einflusse von Alkalien mit Aceton zu einem Keton $C_{13}H_{20}O$, das Vff. Pseudoionon nennen, leicht veränderlich, K. 143—145° unter 12 mm Druck, D. 0,9044, $n_D = 1{,}5275$. Der Geruch ist eigentümlich, aber nicht sehr charakteristisch. Durch Einw. von verd. Säuren geht Pseudoionon in ein isomeres Keton, *Ionon*, über, K. 126—128° unter 16 mm Druck, D. 0,9351, $n_D = 1{,}507$. Dasselbe besitzt Veilchengeruch. Durch Einw. von HJ verliert Ionon W. und giebt den KW-stoff $C_{13}H_{18}$, den Vff. Ionen nennen. Durch Einw. von Oxydationsmitteln geht derselbe in Ioniregentricarbonsäure über. Als Zwischenprodd. entstehen dabei: Ionegenogonsäure, $C_{13}H_{14}O_8$, F. 237°, Ionegenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$, F. 207—208°, Ionegenolid, $C_{12}H_{14}O_3$, F. 175°, Ionegendicarbonsäure, $C_{12}H_{14}O_4$, F. 130—131°, die sich in ein Anhydrid, $C_{12}H_{12}O_3$, F. 105°, verwandelt.

Die isomeren Ketone *Iron* und Ionon geben also durch Elimination von W. isomere KW-stoffe von der Formel $C_{13}H_{18}$, die durch Oxydationsmittel dasselbe Endprod. liefern, die Ioniregentricarbonsäure. Die intermediären Prodd. sind ver-

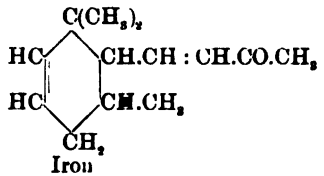
schieden u. stammen von zweiisomeren noch hypothetischen KW-stoffen ab, die man *Dehydroiren* und *Dehydroionen* nennen kann. Die Isomerie der beschriebenen Körper und ihre Bildung erklärt sich aus den folgenden Formeln. Vff. bemerken dazu noch, daſs das Pseudoionon ein Keton der fetten Reihe von der Formel:

$$CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH : CH.C(CH_3) : CH.CH : CH.CO.CH_3$$

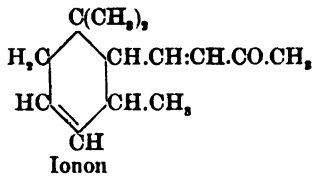
ist, und daſs durch Addition eines Mol. H_2O zu der 6. und 7. Gruppe sich der unbeständige Körper:

$$CH_3.CH(CH_3).CH_2.CH : CH.CH(CH_3).CH(OH).CH : CH.CO.CH_3$$

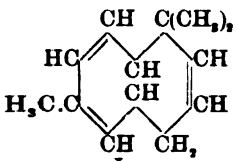
bildet, der sich alsbald unter Austritt von H_2O aus der 2. u. 7. Gruppe in cyklisches Ionon verwandelt.



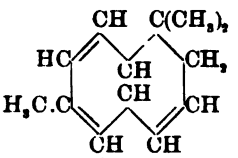
Iron



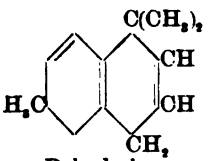
Ionon



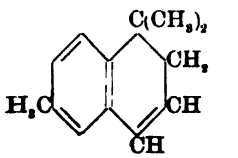
Iren



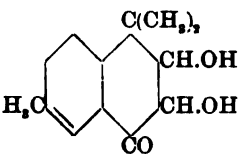
Ionen



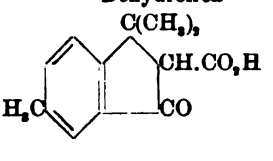
Dehydroiren



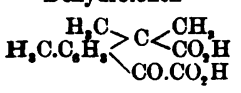
Dehydroionen



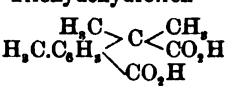
Trioxydehydroiren



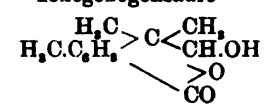
Ionegenogonsäure



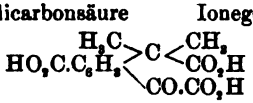
Iregenondicarbonsäure



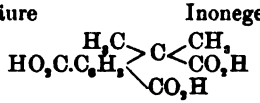
Ionegendicarbonsäure



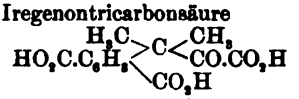
Inonegenolid



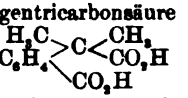
Iregenontricarbonsäure



Ioniregentricarbonsäure



Ionegenontricarbonsäure



Dimethylhomophtalsäure

(C. r. **117**. 548—52. [23/10.*]; Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2708—29. 27/11. [13/11.*]; Math. natw. Mitt. Berlin 1893 481—517. 26/10. [19/10.*].) SACHSSE.

Theodor Zettel, *Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-p-Dichlorbenzol.* Diese Amidoverb. kann nicht in eine Diazoverb., bezw. p-Dichlorphenol verwandelt werden. Erhalten wurde durch Amylnitrit eine Verb. von der Zus. eines *Tetrachlordiazoamidobenzols*, $C_6H_3Cl_2.NH.N : N.Cl_2H_3C_6$, Nadeln aus h. Lg., F. 170° unter Zers. Kochen mit Säuren ändert die Verb. nicht, rauch. HCl im Rohr bildet Dichloranilin und Tetrachlorhydrochinon. Durch $SnCl_2$ erhält man p-Dichlorphenylhydrazin, $C_6H_3Cl_2NH.NH_2$, Nadeln aus h. W., F. 105°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2471—73. 13/11. [5/10.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Ernst Beckmann, *Zur Kenntnis des Salicylaldoxims.* Salicylaldoxim läßt sich bekanntlich, wie auch manche andere o-substituierte Benzaldoxime, nicht umlagern. HANTZSCH hat inzwischen erkannt, daß es die Antiform besitzt. Vf. beschreibt Säureäther, wobei bemerkenswert ist, daß der Benzylsauerstoffäther auch bei Wasserausschluß glatt acyliert wird, während der Benzylstickstoffäther in Benzylsalicylamid übergeing. Auch hier aber gelang die Acylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN, jedoch unter Abspaltung von Benzoylbenzylhydroxylamin. Beschrieben sind: *Benzoylsalicylnitril*, $C_6H_4(CN)OCOC_6H_5$, Nadeln aus Ä., F. 105°; *Oximidobenzoylsalicylaldoxim*, $C_6H_4(OH)CH.NO.COC_6H_5$, Nadeln aus Ä., F. 117°, beide Verbb. aus Salicylaldoxim und Benzoylchlorid; *Phenolbenzoylsalicylaldoxim*, $C_6H_3(OCOC_6H_5)CH:NOH$, aus Benzoylsalicylaldehyd und Hydroxylamin, Nadeln aus Ä., PAe., F. 130°; *Dibenzoylsalicylaldoxim*, $C_6H_4(OCOC_6H_5)CH.NOCO.C_6H_5$, Nädelchen aus h. A., F. 126°; *Benzoylsalicylaldoxim*, $C_{21}H_{19}O_3N$, F. 34°; *Benzoylbenzylsalicylamid*, $C_6H_4(OCOC_6H_5)CO.NHC_7H_7$, Nädelchen aus Eg., F. 114°; *Benzylsalicylamid*, $C_6H_3(OH)CO.NHC_7H_7$, rechteckige Täfelchen aus Ä., F. 134°; *Acetylbenzylsalicylamid*, $C_6H_4(OCOCH_3)CO.NHC_7H_7$, Nädelchen aus Bzl.-Ä., F. 102°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2621—31. 13/11. [28/10.] Erlangen. Labor. f. angew. Chemie.) WAGNER.

Ernst Beckmann, *Darstellung einiger Säurederivate des β-Benzylhydroxylamins* (vergl. vor. Ref.). *Dibenzoyl-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5.CO.N(C_7H_7).O.COC_6H_5$, Blättchen aus Ä., F. 96—97°; *β-Benzoyl-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5.CO.NH.C_7H_7$, Nadeln, F. 106°; *α-Benzoyl-β-benzylhydroxylamin*, $C_6H_5.CO.O.NH.C_7H_7$, F. des Chlorhydrats 147°; *Diacetyl-β-benzylhydroxylamin*, $CH_3.CO.N.C_7H_7(O.COCH_3)$, Öl; *β-Acetyl-β-benzylhydroxylamin*, $C_7H_7(OH).N.CO.CH_3$, Tafeln, F. 124°; *α-Acetyl-β-benzylhydroxylamin*, $C_7H_7.NH.O.CO.CH_3$, F. des Chlorhydrats 102—103°; *α-Benzoylbenzoylhydroxylamin*, $C_6H_5CO.NH.OC_7H_7$, Täfelchen, F. 102—103°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2631—34. 13/11. [28/10.] Erlangen. Lab. f. angew. Chemie.) WAGNER.

Richard Löwenherz, *Zur Kenntnis der Diphenylgruppe.* Die **92**. II. 38 erwähnte Diphenyltetracarbonsäure läßt sich als *Diphtalsäure* auffassen:

Sie liefert ein Difluorescein und ein Dieosin, das wie Eosin selbst färbt. Ferner wurde aus Benzidindisulfosäure das Dihelianthin gewonnen, das wie Dimethylorange als Indikator verwendet werden kann, vor diesem aber keine Vorzüge hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2486—87. 13/11. [24/10.] Berlin.) WAGNER.

Fr. Goppelsröder, *Über die Hydrogenation oder sogen. Reduktion des Indigos zu Indigweiß.* JUSTINUS MULLERUS hatte jüngst (S. 864) die Schwierigkeiten hervorgehoben, welche die auf dem elektrochemischen Wege herzustellende Indigküpe nach dem Verf. Vfs. für die Praxis besitzt, gleichzeitig aber betont, daß dieselbe vor der Zinkstaub- und Eisenvitriolküpe den wesentlichen Vorteil haben würde, beim Satz zu bilden. Das Verf. Vfs. beruht bekanntlich darauf, daß in sd. konz. Alkali- oder Erdalkalilsg. fein suspendiertes Indigotin durch elektrolytischen H Indigweiß umgewandelt wird. Es wurde auch versucht, mittels des galvan. Stromes auf den Textilfasern selbst die Indigoküpe zu erzeugen, so daß die Fa im Moment der Bildung der Küpe davon durchdrungen sind, u. das beim Aus des Zeuges an die Luft wiederum in Indigblau verwandelte Indigweiß auf der Fa echt fixiert ist. Alle diese Verss. bezeichnet Vf. als noch nicht abgeschlossen noch nicht reif für die Praxis, während MULLERUS anzunehmen scheint, daß Vf. Vorschriften direkt in die Praxis übertragen wissen möchte. (Chem.-*Ztg.* **17**. 1635— HEFELMANN.

Francis R. Japp und **T. S. Murray**, *Über α-β-Diphenylindole.* (Vorläufige Mitteilung.) Beim kurzen Erhitzen von Benzoïn mit überschüssigem Anilin u. etwas Chlorzink bis zum Sd. des Gemisches entsteht nach Vff. *α-β-Diphenylindol* (identisch mit dem Diphenylindol E. FISCHER's (LIEBIG's Ann. **236**. 136) nach der Gleichung:

$$C_6H_5.NH_2 + \begin{matrix} CO.C_6H_5 \\ | \\ CH(OH).C_6H_5 \end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C-C_6H_5 \\ \rangle C.C_6H_5 \\ NH \end{matrix}\right. + 2H_2O.$$

Mittels anderer primärer, aromatischer Amine erhielten Vff. auf diesem Wege *α-β-Diphenyl-o-toluindol* (F. 135—136° statt nach BISCHLER und FIREMANN F. 128°), *α-β-Diphenyl-p-toluindol*, *α-β-Diphenyl-β-naphtindol* und *α-β-Diphenyl-β-naphtindol* (F. 141°, farbl. Nadeln aus Lg.).

Mit Ausnahme des letzteren erhielten BISCHLER und FIREMAN (S. 267) die gleichen Indole durch Kochen von Desylbromid, resp. von (aus diesem mittels eines aromatischen Amins in der Kälte gewonnenen) Desylanilid, z. B. $C_6H_5.CH(NHC_6H_5).CO.C_6H_5$, mit aromatischen Aminen.

Die als neu beschriebenen Desylanilide sind nach Vff. mit den von VOIGT durch Erhitzen von Benzoin mit Anilin, p-Toluidin, β-Naphtylamin erhaltenen Verbb. Anilbenzoin, F. 99° (Desylanilid, F. 97—98°); p-Tolilbenzoin, F. 144° (Desyl-p-toluid, F. 145°) etc. identisch.

Da nach Vff. reines Desylanilid beim Kochen mit Anilin nicht in Diphenylindol übergeführt wird, während Desylbromid, mit überschüssigem o-Toluidin gekocht das Diphenyl-o-toluindol liefert, so vermuten Vff., daſs das Desylanilid von BISCHLER und FIREMAN noch etwas Anilinbromhydrat enthielt, und daſs die Bromwasserstoffsäure die Kondensation bewerkstelligte. In der That entsteht beim Kochen von Desylanilid und Anilin bei Ggw. von etwas salzsaurem Anilin glatt Diphenylindol. Ebenso entsteht nun beim Kochen (2 Std.) von Benzoin mit Anilin (3 Mol.) und salzsaurem Anilin (1 Mol.) Diphenylindol, und zwar in bedeutend besserer Ausbeute als bei der Chlorzinkmethode.

Unter Anwendung des betr. Amins u. seines Hydrochlorates wurden nach dieser neuen Methode sämtliche obige Diphenylindole dargestellt, u. ist nur beim α-β-Diphenyl-β-naphtindol die Chlorzinkmethode vorzuziehen.

Diese Diphenylindole krystallisieren aus Acetonlsg. mit 1 Mol. Krystallaceton, welche Verb. bei α-β-Diphenyl-α-naphtindol fast ganz luftbeständig ist. Dieses Indol giebt auch Verbb. mit je einem Mol. Äthylmethylketon und Diäthylketon.

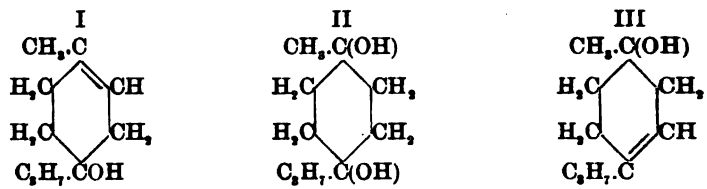
Die von LACHOWICZ aus salzs. Anilin, resp. p-Toluidin und Benzoïn bei 160° erhaltenen Kondensationsprodd. von Benzoïn mit 2 Mol. Amin könnten die von BISCHLER und FIREMAN als intermediär bei der Indoldarstellung angenommenen Verbb. sein. (Ber. Deutsch. chem. Ges. **26**. 2638—41. 13/11. [30/10.] Aberdeen. Univ.)

WACHTER.

Adolf Baeyer, *Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.* (Dritte vorläufige Mitteilung.) In der ersten Mitteilung (**91**. I. 942) beschrieb Vf. ein neues sekundäres Menthol, welches seitdem auch WALLACH (S. 1056) dargestellt hat. Daſs sich das Präparat des Vfs. bei der Destillation etwas veränderte, indem es gegen $KMnO_4$-Lsg. empfindlicher war, hatte wohl in einer geringen sich bei der Destillation zersetzenden Verunreinigung seinen Grund.

Nach der Beschreibung der zwei tertiären Alkohole (zweite Mitteilung, S. 864) mit Hydroxylgruppen am Ringkohlenstoff sind alle vier möglichen Menthole der letzteren Klasse bekannt, und läſst sich nun die Stellung der Hydroxylgruppe in ungesättigten Alkoholen durch Überführung derselben in gesättigte Alkohole oder Menthole bestimmen.

In vorliegender Unters. wurde durch Anwendung dieser Methode die von WALLACH (S. 1056) dem krystallisierten Terpineol von SCHIMMEL & Co. zugeschriebene Formel (I) streng bewiesen.



Zur Reduktion des krystallisierten Terpineols wurde dessen *Methyläther* (K. ca. 212° korr., leicht bewegliche, wie Cymol riechende Fl.; von Permanganat sofort oxydiert) unter Eiskühlung mit wss. Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) geschüttelt, das mit Disulfit u. Dicarbonat gewaschene u. getrocknete Jodhydrat (1 Tl.) mit Eg. (10 Tle.) versetzt und dann Zinkstaub in kleinen Portionen (Temperatur nie über 25°) eingetragen. Nach der Entjodung wird Natronlauge zugesetzt und im Dampfstrom destilliert.

Bei Behandlung derartiger Jodide mit Eg. u. Zinkstaub finden drei Rkk. statt: 1. Abspaltung von HJ, Auftreten eines regenerierten Terpineolmethyläthers (wird mittels $KMnO_4$ entfernt). — 2. Ersatz des Jods durch Wasserstoff unter Bildung eines Mentholmethyläthers (geht bei der Destillation über Kalium - Natrium rein über). — 3. Ersatz des Jods durch $OCOCH_3$ unter Bildung eines Acetats eines Monomethylterpins (wird mittels Natronlauge in ein Monomethylterpin verwandelt, welches durch Dest. über Kalium-Natrium zurückgehalten wird). Dem Jodhydrat des Terpineolmethyläthers beigemengtes Terpindijodid (Dipentendijodhydrat) giebt infolge der Einw. von Zinkstaub und Eg. Veranlassung zur Entstehung von Mentholen, welche nicht durch fraktionierte Dest., wohl aber durch Behandlung mit Kalium-Natrium von dem *Mentholmethyläther* (K. ca. 210°, riecht ganz schwach wie Cymol) getrennt werden, indem sie hierbei sämtlich zurückgehalten werden.

Dieser Mentholmethyläther gleicht dem Terpineolmethyläther völlig, unterscheidet sich von demselben jedoch sofort durch sein Verhalten gegen Permanganat. Als Derivat eines tertiären Alkohols liefert der Ä. sofort mit Eg.-HBr ein Menthylbromid (in W. untersinkendes Öl).

Das Dihydroterpineol ist identisch mit dem tertiären Menthol, welches sich vom Jodhydrat des Menthens ableitet, was sich einerseits daraus ergiebt, dafs das aus dem Methyläther des Dihydroterpineols mittels Eg.-HBr in der Kälte gewonnene Bromid bei der Dest. mit Chinolin *Menthen* (K. 167,5° korr.) liefert, und dafs anderseits das aus dem Ä. mittels Silbercyanat in der Kälte und Kochen mit Natronlauge erhaltene Menthylamin mit dem aus dem Jodhydrat des Menthens resultierenden Menthylamin identisch ist. Es steht demnach die Hydroxylgruppe des krystallisierten Terpineols an derselben Stelle wie die des tertiären Menthols.

Die Unters. des rohen Terpineols, welches neben der krystallisierbaren Modifikation auch einen nicht krystallisierbaren Teil enthält, führte zu einem KW-stoff von schwankenden KK. (z. B. 169—170°, 172—173°), so dafs die Bestandteile des rohen Terpineols nicht durch geometrische Isomerie oder verschiedene Stellung der doppelten Bindung unterschieden sein können, da sonst immer dasselbe Menthen (K. 167,5°) auftreten müfste.

Es mufs demnach in dem rohen Terpineol ein Bestandteil tertiärer Natur vorhanden sein, welcher das Hydroxyl entweder in der tertiären Carvomentholstellung oder an dem mittleren Kohlenstoff des Isopropyls enthält. Letzteres ist, wie sich aus

dem verschiedenen Verhalten der sowohl aus Pinakon (1,2-Stellung der Hydroxyle) als aus Terpin dargestellten Bromide gegen Eg. und Zinkstaub ergiebt, unmöglich. Das erstere Bromid liefert hierbei sofort Tetramethyläthylen, das aus dem Terpin gewonnene Bromid wird dagegen von Zinkstaub und Eg. nur sehr langsam angegriffen. Das Terpin (II) enthält also die zweite Alkoholgruppe in der Carvomenthol-stellung, und ferner mufs in dem rohen Terpineol ein ungesättigtes Carvomenthol enthalten sein. Dem vom Carvomenthol sich ableitenden, noch nicht isolierten Terpineol käme dann, in Übereinstimmung mit WALLACH, die Formel (III) zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2558—65. 13/11. [23/10.*] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Aymonier, *Mittel zur Unterscheidung von α- und β-Naphtol.* Man l. 1 g $K_2Cr_2O_7$ in 100 ccm W. und setzt 1 g HNO_3 zu. Läfst man von dieser Lsg. einige Tropfen in wss. oder verd. alkoh. α-Naphtollsg. fallen, so entsteht ein schwarzer Nd. β-Naphtol, Salol, Benzonaphtol, Naphtalin, Thymol etc. liefern diese Rk. nicht. (Union pharm.; Repert. Pharm.; Chem.-Ztg. **16**; Rep. 295.) HEFELMANN.

W. Kühne, *Albumosen und Peptone. Weitere Untersuchungen über die Proteïne des Tuberkulins* (Fortsetzung von **93**. I. 312). KOCH's *gereinigtes Tuberkulin.* Aufser der Reinigung durch Entfernung der in A. l. Bestandteile des Rohtuberkulins vermochte KOCH dessen spezifische Bestandteile weiter zu isolieren u. von einer auf das Zehnfache gesteigerten Wirksamkeit zu erhalten, indem er das Tuberkulin nur partiell mit dem $1^1/_2$fachen Vol. A. fällte u. den Nd. erst mit 60%igem, endlich mit absolutem A. auswusch. Vf. hat dieses *gereinigte Tuberkulin* dargestellt und näher untersucht. Dasselbe l. sich, wie die meisten kolloiden Substanzen, nur unter gehörigem Zerreiben leicht in W. zu einer Fl., die bei einiger Konzentration stark gelblich gefärbt ist. Auf dem Filter bleibt bei der Lsg. eine vorwiegend aus Erdphosphaten bestehende kleisterartige M., die nichts Organisches mehr enthält. Auch die vollkommen klare Lsg. enthält noch so viel Erdsalze, dafs sie bei der ihr eigentümlichen alkal. Rk. durch Kochen getrübt wird und von neuem beim Kochen mit Soda und Ammoniak. Vf. schätzt die Menge dieser Aschenbestandteile auf ca. $^1/_5$ der ganzen Substanz. Als weitere Bestandteile des gereinigten Tuberkulins liefsen sich nachweisen: ein Albuminat, eigentümliche Albumosen, eine Deuteroalbumose, Spuren von Pepton. Die Albumose stimmt mit keiner bisher untersuchten oder auch bekannten Albumose überein, auch nicht mit NEUMEISTER's Atmidalbumose, wird deshalb mit einem besonderen Namen, *Acroalbumose*, bezeichnet.

Eine Albumose von den Eigenschaften der Acroalbumose hat Vf. schon früher unter den Prodd. der Pankreasverdauung beobachtet, dieselbe liefs sich aber auch in der ursprünglich aus Handelspepton, Fleischextrakt und Glycerin zusammengesetzten Nährlsg. nachweisen, die zur Herstellung des Tuberkulins gedient hatte. Die Acroalbumosen erscheinen hiernach nicht als etwas für die Anwesenheit und das Wachstum der Tuberkelbacillen in der Nährlsg. Charakteristisches, ebenso wenig wie die Albuminate, an denen die Nährlsg. nur viel reicher ist als das Tuberkulin, wahrscheinlich weil die Bacillen das Albuminat verbrauchen oder verwandeln.

Um den Nachteilen bei der bisherigen Tuberkulingewinnung auszuweichen, die aus der Verwendung unvollständig bekannter Nährlösungen hervorgehen, hat Vf. Tuberkelbacillen auf einzelnen Albumosen und Peptonen u. auf proteïnfreien Nährlösungen kultiviert. Diese Verss. haben noch nicht zu einem abschliefsenden Resul geführt, Vf. hofft indes bei dem Arbeiten mit solchen proteïnfreien, genau bekannten Mischungen zu einem Fortschritt in der Isolierung und Kenntnis des wirksamen Bestandteils des Tuberkulins zu gelangen. (Z. Biolog. **12**. 221—53.) SACHSSE.

Joseph Klein, *Über das Santonin.* Santonin liefert bei der Destillation ein Naphtol $(C_{11}H_{12}O)_2$, Blättchen aus verd. A., F. 97—98°, die Oxysantogenensäure

dagegen ein Naphtol, $C_{12}H_{14}O$, Nadeln aus verd. A., F. 111—112°, wahrscheinlich identisch mit CANNIZZARO's Hydrodimethylnaphtol. Glatt ist die Bildung nicht. Bei etwa 360° entsteht aus Oxysantogenensäure im wesentlichen deren durch Ä. ausziehbares Anhydrid. Da Oxysantogenen und santonige Säure zweifellos identisch sind, spricht die Bildung des Anhydrids gegen die von CANNIZZARO gegebene Zersetzungsgleichung. α-Santogendilacton giebt bei der Destillation im wesentlichen einen KW-stoff, $(C_{14}H_{18})_2$, Nadeln aus Ä., F. 93°. Hieraus schliefst Vf., daſs die Ketongruppe des Santonins in der Seitenkette steht, und daſs in den beiden Naphtolen die Hydroxylgruppe nicht der der Santoninsäure, bezw. santonigen Säure entspricht, sondern an dem C-Atom steht, an dem vorher die Seitenkette stand. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2506—8. 13/11. [14/10.] Waldhof bei Mannheim.) WAGNER.

Physiologische Chemie.

T. F. Ssanotzki, *Bestandteile von Vaccinium Arctostaphylos.* Vf. untersuchte die in den Blättern enthaltenen Säuren und konnte Spuren von Ameisensäure sowie *Chinasäure* nachweisen. Die Menge derselben wurde zu 0,169% ermittelt. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 644—45. 10/10.) SACHSE.

J. Segen, *Das Material für die Zuckerbildung im Tierkörper.* Eine Entgegnung gegen eine Arbeit von MINKOWSKY (Unterss. über den Diabetes mellitus nach Exstirpation des Pankreas, Leipzig 1893) und gegen eine Arbeit von WERTHEIM (Unterss. über den Stoffwechsel beim Diabetes mell., Biblioth. med. 1893). (Centr. Bl. f. Physiol. **7**. 421—29. 27/10.) SACHSE.

J. F. Holmgren, *Studien über die Natur und quantitative Bestimmung des Muskelstromas nebst naheliegenden Fragen.* Vor etwa zehn Jahren zeigte DANILEVSKY, daſs, wenn man durch Extraktion mittels 10%iger Salmiaklösung aus einem Muskel alle löslichen Eiweifsstoffe weggeschafft, eine groſse Quantität eines Eiweifsstoffes, den er Muskelstroma nannte, ungelöst bleibt. Vf. hat dies Muskelstroma bei verschiedenen Tieren studiert und dabei folgendes gefunden. Bei der Extraktion des Myosins durch Salmiaklsg. wird die Struktur des Muskels beibehalten, woraus Vf. schliefst, daſs das Stroma, und nicht das Myosin, das Gerippe der Muskeln ausmacht. Das Stroma wird durch 0,1—0,2% KOH bei + 5° gelöst und aus dieser Lsg. bei Zusatz von S. in schwachem Überschufs ausgeschieden. Durch wiederholtes Lösen in NH_3 und Fällen durch Essigs. wurde das Stroma gereinigt. Es wurde dann mit A. und Ä. in gewöhnlicher Weise behandelt und stellte so ein rein weifses Pulver dar, das die allgemeinen Rkk. der Eiweifsstoffe zeigt. Um ein von Alkali (Alkalialbuminat) freies Präparat zu erhalten, wusch Vf. den in Salmiaklsg. nicht lösl. Teil des Muskels mit W. vollständig aus, was äufserst beschwerlich war. Das so gewonnene Stroma wurde durch Essigs. und Minerals. bei neutraler Rk. gefällt, durch Überschufs leicht wieder gelöst und wird durch Minerals. in gröfserer Menge gefällt. Die Lsg. des Stromas wird gefällt durch das gleiche Volum einer gesättigten Lösung von $MgSO_4$, NaCl, $(NH_4)_2SO_4$. Bei schwach alk. Rk. koaguliert es bei etwa + 60°, wenn der Salzgehalt 3—8% beträgt. Die Analysen ergaben im Mittel: C: 52,80, H: 7,28, N: 16,32, S: 1,25, Asche: 2,39 bei alkalihaltigem und 1,25 bei alkalifreiem Präparat. Die Bemühungen des Vfs. eine bessere Methode als DANILEVSKY's zur quantitativen Bestimmung des Stromas zu erfinden, scheiterten. (Verh. der mediz. Ges. zu Upsala **28**. 604—28.) PALMAER.

John J. Abel und **Archibald Muirhead**, *Das Vorkommen der Carbaminsäure im Menschen- u. Hundeharn nach reichlichem Genufs von Kalkhydrat.* Vff. machen

einige Nachträge zu ihrer gleichnamigen Abhandlung, über welche **93.** I. 261 referiert wurde, die sich indes nur auf irrtümliche Auslassungen in den damals gegebenen Tabellen beziehen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **32.** 467—68. 20/10.) SACHSSE.

Pio Marfori, *Die Umwandlung der in das Blut eingeführten Ammoniaksalze.* Der tierische Organismus hat die Fähigkeit, Ammoniak in Harnstoff umzuwandeln. Mittels Einspritzungen von Ammoniaksalzen in das Blut ist man im stande, zu bestimmen, wieviel Ammoniak in der Zeiteinheit in Harnstoff umgewandelt wird. Solange diese Umwandlung vor sich geht, kann sich auch das Ammoniak im Blute nicht anhäufen, und das Tier kann keine Vergiftungserscheinungen zeigen. Sobald aber die Grenze für diese physiologische Fähigkeit überschritten ist, wird die charakteristische Rk. des Ammoniaks auf die Gewebe eintreten. Die Fähigkeit des Organismus zur Umwandlung von Ammoniak in Harnstoff ist nach diesen Verss. sehr beträchtlich, und zwar stärker bei Carnivoren (Hunden) als bei Herbivoren (Kaninchen). Die Hunde vertragen die doppelten Dosen von Ammoniumlactat und Tartrat wie die Kaninchen. Am wenigsten wird in allen Fällen das Ammoniumcarbonat vertragen. Hunde vertragen mehr als das Doppelte des Carbonats an Lactat und Tartrat. (Annali Chim. Farm. **18.** 149—59. Sept.; Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **33.** 71—78.] SACHSSE.

H. Schroeder, *Der Stoffwechsel der Kaninchen bei akuter Quecksilbervergiftung.* Die Tiere wurden mit 0,02 g $HgCl_2$ vergiftet; weil nach subkutaner Injektion die Tiere die Nahrung verweigerten, mufste mit Hungertieren experimentiert werden. Eine auffallende Alteration des respiratorischen Stoffwechsels (CO_2-Ausscheidung, O_2-Aufnahme und respiratorischer Quotient) war nicht zu konstatieren. Der N-Umsatz war bedeutend herabgesetzt, so dafs die N-Ausscheidung durch den Harn an einzelnen Tagen kaum den sechsten Teil des vom Hungertiere ausgeschiedenen erreichte. Auch die gesamte N-Ausscheidung einer Versuchsreihe bleibt beim Quecksilbertier um das 3—4fache hinter der von einem Hungertiere zurück. Da der Verdacht nahe lag, die schwer erkrankten Tiere könnten die Fähigkeit, den gebildeten Harnstoff auszuscheiden, verloren haben, wurde das Blut der Quecksilbertiere auf seinen Gehalt an N-haltigen Extraktivstoffen (durch Dialyse und Destillieren mit Alkali, Titrieren des Destillats), untersucht. Wenn auch im Blute dieser Tiere die Endprodd. des Eiweifsumsatzes mehr angehäuft sich vorfanden, als im Blute der zur Kontrolle untersuchten Hungertiere (0,244‰ : 0,139‰), so genügte doch dieses Mehr nicht, das Minus im Harn auch nur annähernd auszugleichen. Es kann also nur eine Herabsetzung des Eiweifsumsatzes den Stickstoff im Harn so verändert haben.

Der Harn der vergifteten Kaninchen war stets zuckerhaltig (nicht über 1%); das Maximum trat 12—36 Stdn. nach der Vergiftung ein, gegen den Tod hin allmählich bis zum völligen Verschwinden abnehmend. Stets vorhandenes Eiweifs zeigte dasselbe Verhalten. Die Sektionsbefunde ergaben Erkrankung fast aller Organe, ausgenommen Milz und Lunge. (Diss. Würzburg 1893; Centr.-Bl. f. med. Wiss. **31.** 723. 3/11.) PROSKAUER.

Th. Bokorny, *Über die physiologische Wirkung der tellurigen Säure.* Tellurige S. ist in W. nur s. w. l. Die wss. Lsg. besitzt für Algen und andere niedere Lebewesen keine giftigen Eigenschaften. Ebenso ist eine Lsg. 1:5000, gewonnen durch Hinzufügung von Dikaliumphosphat, unschädlich. Selbst eine 0,1%ige Lsg. von tellurigsaurem Kalium wirkt nur äufserst wenig nachteilig auf einige nicht näher bestimmte Algenarten ein. Ebenso ist auch Tellurs. nach KNOP ungiftig. Interessant ist der Vergleich mit nahe verwandten Verbindungen. Selenige S. und Selens. sind stark giftig, erstere jedoch nach Vf. nur in nicht neutralisierter wss. Lsg. Dafs die schweflige S. ein heftiges Gift ist für niedere Lebewesen, ist bekannt, u. zwar wirkt dieselbe offenbar nicht sowohl durch ihre sauren Eigenschaften, als durch ihr Re-

duktionsvermögen oder durch ihre Fähigkeit — analog der Einw. von Bisulfiten auf Aldehyde — in ungesättigte Atomgruppen einzugreifen. (Chem.-Ztg. **17**. 1598—99. 1/11.) MUHLERT.

Friedrich Czapek und **Josef Weil**, *Wirkung des Selens und Tellurs auf den tierischen Organismus*. Vff. wandten ausschliefslich das selenigsaure und selensaure Natron an. In der Art der durch diese Salze bewirkten Vergiftungserscheinungen besteht die gröfste Übereinstimmung, dagegen zeigt sich ein Unterschied bezüglich der Intensität der Symptome u. bezüglich des Zeitpunktes, zu welchem sie eintreten. Die Vergiftungserscheinungen treten nach Eingabe des Selenits viel früher und mit gröfserer Heftigkeit auf und folgen viel rascher auf einander, als nach Vergiftung mit dem Selenat. Es gewinnt dadurch die Ansicht Wahrscheinlichkeit, dafs die Selensäure erst nach Reduktion zu seleniger Säure giftig wirkt. Das metallische Selen ist wiederum ungiftig. Diese Verhältnisse bilden beim Arsen ein Analogon. Arsenige Säure ist bekanntlich viel giftiger als Arsensäure. Diese Säure erfährt im Körper eine Reduktion zu arseniger Säure und übt nach der gewöhnlichen Vorstellung erst dann ihre Giftwirkung aus. Eine direkte toxische Wirkung auf die einzelne Zelle (Flimmerepithel, Protozoen) liefs sich vom Na-Selenit nicht nachweisen. Dagegen vermag dasselbe sehr wohl Gärungsvorgänge zu beeinflussen.

Das *Tellur* steht entschieden in seiner Wirkung dem Selen am nächsten. Die toxischen Symptome sind nur quantitativ, nicht aber qualitativ von den Erscheinungen der Selenvergiftung verschieden. Der Hauptunterschied beider giftig wirkender Elemente scheint nicht in der Art und Weise ihrer toxischen Wirksamkeit zu liegen, sondern in der Art, wie sie wieder aus dem Körper ausgeschieden werden. Die geringe Wirksamkeit des Tellurs liefse sich ganz wohl damit in Zusammenhang bringen, dafs das Tellur in den Körpergeweben leichter und rascher durch Reduktion zu metallischem Tellur unschädlich gemacht werden kann, als das Selen.

Selen und Tellur sind also auch in pharmakologischer Hinsicht zwei nächst verwandte Stoffe. Aber auch das Arsen ist mit denselben in eine pharmakologische Gruppe zu stellen. Es ist die Selenwirkung bis auf geringe Abweichungen geradezu identisch mit den Erscheinungen der Arsenvergiftung. Auch die Tellurwirkung steht der des Arsens gewifs recht nahe. Allen drei Elementen gemeinsam ist die Wirkung auf die Zirkulation (diastolischer Herzstillstand beim Frosch, Blutdrucksenkung beim Warmblüter) und die lähmende Wirkung auf das Zentralnervensystem. Von den übrigen Elementen schliefst sich am besten das Antimon dieser Gruppe an. (Arch. exp. Pathol. et Pharmak. **32**. 438—55. 20/10. Prag.) SACHSSE.

H. Dreser, *Pharmakologie des Quecksilbers*. Für die Einverleibung des Quecksilbers in den menschlichen Körper zu Heilzwecken hat die praktische Medizin folgende Desiderien aufzustellen: 1. Vermeidung von Eiweifsfällung; 2. Vermeidung von Lokalerscheinungen; 3. Möglichkeit einer exakten Dosierung einer gelöst bleibenden Quecksilberverbindung. Durch Einw. von Kaliumhyposulfit auf gelbes Quecksilberoxyd hat nun Vf. ein Doppelsalz von der empirischen Formel $3Hg(S_2O_3)_2 + 5K_2S_2O_3$ krystallinisch dargestellt, das nach seinen Unterss. das Quecksilber nicht als Metall-Ion, sondern in Form einer eigentümlichen komplexen Quecksilbersäure $Hg<^{S.SO_3}_{S.SO_3}$ enthält, die also analog der von BARTH (**92**. I. 921) untersuchten quecksilberschwefligen Säure konstituiert und als *quecksilberunterschweflige Säure* zu bezeichnen ist, und die man in den Organismus hineinbringen kann, ohne lokale Reiz- oder Ätzwirkungen hervorzurufen. Wie die Giftwirkungen, so können sich auch die therapeutischen Wirkungen erst während der allmählichen Zers. der Quecksilbersäure zu ionalem Quecksilber entwickeln. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **32**. 456—66. 20/10.) SACHSSE.

Julius Kossa, *Über die physiologische Wirkung des Pikrotoxins.* Dies Gift scheint im Körper in keine Spaltungsprodd., wie Pikrotin und Anamartin (Cocculin), zu zerfallen, sondern denselben gröfstenteils unverändert zu verlassen. Möglicherweise könnte sich Pikrotinin bilden, welches mindestens ebenso energisch wirkt als Pikrotoxin. Es findet sich in Blut, Galle, Darm und Kot der vergifteten Tiere, nicht dagegen im Speichel. Besonders empfindlich gegen Pikrotoxin sind die Frösche. Das Pikrotoxin ist ein starkes Protoplasmagift. (Ungar. Arch. f. Med. **93**. II. 24; Repert. Physik. **4**. 76. 11/11.) MUHLERT.

J. S. Meulenhoff, *Über einige Oxyäthyl- und Vinylverbindungen* (Forts. zu S. 1065). B. *Vom Strychnin abgeleitete Verbindungen.* 1. *Oxyäthylstrychninverbindungen.* Oxyäthylstrychnin wurde schon 1871 von MEYSEL durch Einw. von Glykolchlorhydrin auf Strychnin erhalten. Es genügt dazu schon Erhitzen in offenen Gefäfsen auf 100°. $[\alpha]_D$ beträgt $+4°39'$ bei 14^d C. Besonders schön krystallisiert das Goldchloriddoppelsalz. Die Rkk. gleichen denen des Strychnins selbst. Die Auflösung in konz. H_2SO_4 wird durch Oxydationsmittel prächtig violett, später in ein lange beständiges Rot übergehend. — 2. *Bromäthyl- und Strychninverbb.* Die Umsetzung von Strychnin mit Äthylenbromid ist nie vollständig. Das Prod. mufs durch wiederholtes Umkrystallisieren und Ausschütteln mit Chlf. von Strychnin befreit werden. Durch frisch gefälltes AgOH wird es in Vinylstrychnin übergeführt, dessen Chlorid aus seiner Lsg. in absolutem A. durch Ä. in weifsen Krystallen gefällt wird.

Die *physiologische Untersuchung* (s. S. 761) lieferte folgende Resultate. 1. Alle beschriebenen Basen üben einen lähmenden Einfluſs auf die peripherischen Nerven aus, wie so viele quaternäre Ammoniumbasen. — 2. Bei den von Alkaloiden abgeleiteten Ammoniumbasen ist diese Wirkung stärker als z. B. bei den Triäthylaminbasen. — 3. Es besteht auch bei ersteren Basen ein Unterschied in der Giftigkeit zwischen Oxyäthyl- u. Vinylverbb., doch ist er hier infolge der komplizierteren Zus. des Moleküls abgeschwächt. — 4. Die neuen Basen besitzen daneben noch die Eigenschaften des Strychnins, resp. Brucins, es ist also nicht richtig, daſs die Alkaloide durch den Übergang in quaternäre Basen stets ihre Eigenschaften einbüſsen. — 5. Ein Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein der Vinylgruppe und einer spezifischen Wirkung auf das Herz besteht nicht. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 324—35. Nov. Pharm. Lab. Univ. Groningen.) MUHLERT.

A. W. Poehl, *Über die Bedingungen der Wirkung von Spermin auf die Oxydationsprozesse im Organismus überhaupt und im Nervengewebe im besonderen.* Die tonische Wirkung des *Spermins* ist hauptsächlich auf Erhöhung der intraorganischen Oxydationsprozesse zurückzuführen. Die Beobachtung, daſs diese Wirkung bisweilen ausbleibt, führt Vf. auf die Bildung eines swl. amorphen Phosphats in alk. Mittel zurück, dessen Existenz er schon früher vorausgesetzt hatte. Die experimentelle Darst. eines solchen gelang beim vorsichtigen Neutralisieren einer alk. Lsg. von Spermin durch Phosphors. bei Ggw. von A. Allerdings nahm dieser Nd., wie in einer Reihe von Mikrophotogrammen beobachtet wurde, schon im Laufe einiger Minuten, bisweilen erst einiger Stunden, die Form der CHARCOT-LEYDEN'schen Krystalle an. (Journ. f. mediz. Chem. u. Pharmazie, St. Petersb., russ. I. 3. 1893. 157—75.) WIHTOL.

Ugolino Mosso und **Fausto Faggioli**, *Die physiologische Wirkung des Phenokolls.* Unter dieser Bezeichnung wird das von dem Phenacetin durch Einführung der Amidogruppe abgeleitete Amidoaceto-p-Phenitidin, $C_6H_4.OC_2H_5.NH.CO.CH_2NH_2$, in der Therapie verwendet. Vff. gaben bei ihren Verss. unter den Salzen des Phenokolls dem Acetat den Vorzug, da dieses das am leichtesten lösliche Salz ist. Das Phenokoll hat eine antiseptische und antifermentative Wirkung, die indes nicht bedeutend und geringer als die des Chinins ist. Die künstliche Verdauung wird durch

Dosen von 1% verlangsamt, doch nicht aufgehoben. Die geringeren Dosen zeigen sich indifferent, und die arzneilichen, per os beigebracht, erzeugen keine Störungen. Das Blut erfährt durch Phenokoll nicht so schwere Veränderungen als durch die Mehrzahl der neueren Antipyretica. Die Veränderungen sind derart, daſs der Organismus sie in kurzer Zeit wieder ausgleichen kann. Hinsichtlich der Wirkung auf das Herz haben Vff. gesehen, daſs kleine Dosen die Herzthätigkeit erhöhen und den Puls regulieren. Nach gröſseren Dosen wurde eine schnell eintretende Paralyse des Herzens beobachtet, doch war diese an isolierten Froschherzen niemals derart, daſs man nicht durch Zufuhr normalen Blutes und bei höheren Tieren durch künstliche Atmung dieselbe hätte wieder beseitigen können. Bei den Hunden, an welchen der Blutdruck untersucht wurde, treten bei groſsen Phenokolldosen durch endovenöse Einspritzung Erscheinungen im Atmungsapparate ein. Erstens trat statt der thorakalen Respiration die abdominale auf, zweitens stellte sich die periodische Atmung ein. Beide Erscheinungen waren nur von kurzer Dauer, sie weisen aber auf eine Veränderung in den Funktionen des Nervensystems hin.

Die Sensibilität scheint durch Phenokoll nicht geändert zu werden. Auch wenn man Hunden starke Dosen giebt, reagieren dieselben auf Schmerz mit Blutdrucksteigerung, die Blase kontrahiert sich. Ganz kleine Dosen steigern dagegen die Erregbarkeit der Nerven und Muskeln. Das Phenokoll bewirkt ein Absinken der Fiebertemperatur dadurch, daſs es die organische Verbrennung vermindert. Hierfür spricht der Umstand, daſs Vff. eine Verminderung in der N-Ausscheidung und in derjenigen der Hippursäure bei Kaninchen fanden neben einer sehr starken Abnahme der festen Stoffe im Harn.

Das Phenokoll wirkt auf die Temperatur nur bei solchen Fiebern ein, welche durch septische Infektion bedingt sind. Aber in diesem Falle hält es auch den infektiösen Prozeſs nicht auf und setzt die Temperatur nur vorübergehend herab. Es ist dies auf die schnelle Ausscheidung des Phenokolls durch die Nieren zurückzuführen. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **32**. 402—37. 20/10. Genua.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Vater, *Über den Einfluſs der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonates. I. Teil mit einer Tafel. II. Teil: Krystallisation des Calciumcarbonates aus sogenannten verdünnten Lösungen. Mit 2 Figg.* In der Einleitung wird auf die Unmöglichkeit aufmerksam gemacht, aus einem einfachen synthetischen Versuch auf den Gang der natürlichen Bildung einer Mineralspezies zu schlieſsen, da der Natur regelmäſsig mehrere Wege zur Bildung derselben Spezies offen stehen; es wird vielmehr die Notwendigkeit betont, die synthetischen Verss. in dem Sinne zu spezialisieren, daſs auf die entstehenden Krystallformen u. die Vergesellschaftung der Mineralien Rücksicht genommen wird und nur solche Gruppenbilder mit den natürlichen Vorkommnissen verglichen werden. — Die auf die Darst. des Calciumcarbonats bezüglichen älteren Verss. werden eingehendst kritisiert und sodann eigene Experimente beschrieben, die zur Bestimmung der eigentlichen für den reinen, aus unvermischter Lsg. krystallisierenden Kalkspat charakteristischen Form angestellt wurden. Als diese Form ist sicherlich R anzunehmen, denn obgleich regelmäſsig neben R auch die Kombination R.oR auftrat, so wird es doch sehr wahrscheinlich gemacht, daſs die letztere nur unter dem Einflusse von in Spuren auftretenden „Lösungsgenossen" bedingt wird. Mit diesem Namen bezeichnet der Vf. die in demselben Lösungsmittel zugleich gel. Substanzen. Um den Einfluſs dieser Lösungsgenossen auf die Form des Calciumcarbonats zu bestimmen, bedient sich der Vf.

zunächst des Diffusionsverfahrens. Eine gröfsere und eine kleinere Schale dienen zur Aufnahme der zur Wechselwirkung auf einander bestimmten Salze, die erstere für die Dicarbonatlsg., die letztere, in die gröfsere eingestellte, für das Calciumsalz. Bei der Füllung wurde erst die kleine Schale bis zum beginnenden Überfliefsen gebracht, dann die grofse so weit gefüllt, dafs die Fl. ca. 10 mm über dem Rand der kleinen Schale stand; endlich wurde in dem übrigbleibenden Raum der grofsen Schale eine Kohlensäureatmosphäre hergestellt, und die Schale durch eine aufgeschliffene Glasplatte geschlossen. Die folgende, gegenüber dem Original etwas vereinfachte Tabelle giebt über die Resultate dieser ersten Versuchsreihe Auskunft:

Reagenzien:	Lösungsgenossen	M.[1])	Formeln
$CaCl_2$ + $2KHCO_3$	KCl	2,15	R.—mR; m>$^9/_2$
$CaCl_2$ + $2KHCO_3$	KCl	1	R.—mR; m<$^9/_2$
$CaCl_2$ + $2NaHCO_3$	NaCl	2,15	R.—mR; R.—8R
$CaCl_2$ + $2NaHCO_3$	NaCl	1	R.—mR; R.—6R; m>6
$Ca(NO_3)_2$ + $2KHCO_3$	KNO_3	2,15	—mR; —6R; —6R.R
$Ca(NO_3)_2$ + $2KHCO_3$	KNO_3	1	—mR; —5R; —mR.R
$Ca(NO_3)_2$ + $NaHCO_3$	$NaNO_3$	2,15	—5R; —5R.R
$Ca(NO_3)_2$ + $NaHCO_3$	$NaNO_3$	1	—mR; —5R.R; —mR.R
$CaCl_2$ + $2KHCO_3$	KCl	6,15	—2R.R; —4R.R; —5R.R; R; —6R.R; R.—mR; m<4>2
$CaCl_2$ + $2KHCO_3$	KCl + $CaSO_4 \cdot 2H_2O$[2])	2,15	—5R; —6R.R; R.—mR
$CaCl_2$ + $2NaHCO_3$	NaCl + Na_2SO_4[3])	2,15	—mR.R
$CaCl_2$ + $2KHCO_3$ $BaCl_2$ + $2KHCO_3$	KCl + $BaCO_3$	44,100	oR.—mR; m = c. 4[4])

[1]) Menge des Lösungsgenossen: Grammäquivalente im Liter. — [2]) Vom Gips 0,1 g. — [3]) Vom Natriumsulfat eine 2 g Gips äquivalente Menge. — [4]) Aufserdem die unten zu besprechenden sphärischen Aggregate.

Eine zweite Reihe von Verss. bezog sich auf die Gewinnung von Calciumcarbonatkrystallen aus Lsgg. von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem W. durch Stehenlassen der Lsgg. an der Luft. Die Lösungsgenossen (und zwar 0,9 der Menge, in der Tabelle = M., die man ihrer Wirkungsweise nach zu beobachten wünschte) wurden einer stark konzentrierten Lsg. von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem W. zugesetzt und die Krystallisationen beobachtet, bis die Menge der Fl. auf etwa $^4/_5$ der ursprünglichen Menge verdunstet war, so dafs am Ende der Operation der Lösungsgenosse in etwas konzentrierterer Menge, als beabsichtigt, vorhanden war. Sowohl an der Oberfläche des W., wie am Grunde des Gefäfses bildeten sich hierbei Krystalle, über deren Kombinationen die folgende Tabelle Aufschlufs giebt:

Lösungsgenossen	M.[1])	$CaCO_3$[2])	Oberfläche	Boden d. Gefäfses
$CaCl_2$	1	1,07	R, —mR.R, R.—mR	—mR.R
$CaCl_2$	0,2	1,14	R	R, R.—mR, —mR.R
$Ca(NO_3)_2$	1	1,13	—mR.R	—mR.R, —mR
$Ca(NO_3)_2$	0,2	1,17	R, R.—mR	—mR.R, R.—mR, R
$KHCO_3$	1	wenig	R	—
$KHCO_3$	0,2	0,60	R	R
$NaHCO_3$	1	wenig	R	—
$NaHCO_3$	0,2	0,60	R	R

[1]) M. = Menge des Lösungsgenossen (Grammäquivalente im Liter). — [2]) Anfänglicher Gehalt der Lsg. an $CaCO_3$ (Gramm im Liter).

Lösungsgenossen	M.	$CaCO_3$	Oberfläche	Boden d. Gefäfses
KCl	1	1,01	R.—mR	R.—mR
KCl	0,2	1,02	R	R, R.—mR
NaCl	1	1,02	R, R.—mR	R.—mR, R
NaCl	0,2	1,03	R, R.—mR	R, R.—mR
KNO_3	1	1,00	R, R.—mR	R, R.—mR
KNO_3	0,2	1,02	R	R, R.—mR
$NaNO_3$	1	1,00	R, R.—mR	R.—mR
$NaNO_3$	0,2	1,02	R, R.—mR	R, R.—mR

Bei keinem einzigen der so vielfältig angeordneten Experimente wurde das kohlensaure Calcium in der Aragonitform erhalten, denn die einmal beobachteten prismatischen Gestalten, die den von CREDNER als nach dreimonatlichem Stehen der Fl. entstanden abgebildeten bei oberflächlicher Betrachtung sehr ähnlich waren, entpuppten sich nach HITNER's Prüfung als Bakterien, u. zwar als Jugendstadien einer Clostridium ähnlichen Form. Auch bei den Verss., bei denen Bariumcarbonat als Lösungsgenosse zur Verwendung kam, und die bis 18,77% $BaCO_3$ enthaltende Krystalle lieferten, liefsen niemals Aragonitformen erkennen, so dafs auch das Bariumcarbonat als in einer zur Kalkspatreihe gehörigen Modifikation auftretend angenommen werden mufs. Dagegen wird eine *neue Modifikation des Calciumcarbonates neben Kalkspat und Aragonit* angenommen, die sich bei dem in der ersten Tabelle zuletzt aufgeführten Vers. bildete: kleine, sphärische Aggregate aus monoklinen oder triklinen Individuen bestehend, die 3,29% $BaCO_3$ enthalten u. sich (wie aus den Bestimmungen der D. hervorgeht) bei der Erhitzung zu Kalkspat umsetzen. — Es wurde nämlich gefunden, resp. berechnet: D. des reinen Kalkspats 2,712, des rhomboedrischen Bariumcarbonates 4,05, eines Kalkspates mit dem gleichen Gehalte an $BaCO_3$, wie die Sphären 2,742, während sie in Wirklichkeit nur eine D. 2,564 besitzen, die aber nach dem Glühen auf 2,725 steigt. — Die Abhängigkeit der Krystallform von den Lösungsgenossen, wie sie die beiden Tabellen verzeichnen, ist immerhin keine auf einfache Verhältnisse zurückführbare, denn aufser der Natur des Lösungsgenossen ist die Krystallform auch von der Menge desselben abhängig. Auch das Hinzukommen eines ferneren Lösungsgenossen kann ändernd auf die Form einwirken, u. endlich kann selbst das Tempo der Krystallbildung einen Einfluſs ausüben. — In bezug auf die chem. Form, in der das Calciumcarbonat in der Lsg. vorhanden ist, kommt VATER zu Schlufsfolgerungen, die sich im wesentlichen mit den früher von SCHLOESING (1872) aufgestellten Sätzen decken. Hiernach ist eine jede Lsg. von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem W. eine gesättigte Lsg. von Monocarbonat, die aufserdem wechselnde Mengen von Kohlens. u. von Calciumdicarbonat (CaC_2O_6), letzteres in seinem Maximum abhängig von der Menge der Kohlensäure, enthält; diese in entsprechender Menge vorausgesetzt, sind im Liter W. etwa 3 g Calciumcarbonat als Dicarbonat l. Es ist also, streng genommen, falsch, von konz. und verd. Lsgg. von Calciumcarbonat zu reden: eine Maximalkonzentration mit dem Monocarbonat liegt immer vor, und nur die Mengen des Dicarbonats sind wechselnd. Das gilt auch bei den Diffusionsversuchen: auch hier ist die Lsg. mit Monocarbonat gesättigt. Ob sich nun das Carbonat aus kohlensäurehaltigem W. durch Zers. des Dicarbonats unter Kohlensäureverlust oder aus kohlensäurefreiem W. durch Verdunstung der für die Lsg. von Monocarbonat notwendigen Masse von W. niederschlägt, immer bilden sich Kalkspatformen, und die behauptete Beeinflussung der Krystallform von der Menge des anwesenden Dicarbonats ist nicht beweisbar. (Z. Krystall. **21**. 433—89. 27/6. [Februar.] u. **22**. 209—28. 27/10. [Juni.] Tharand. Min. Inst. d. kgl. Forstakad.) NIES.

A. Mourlot, *Analyse einer vanadiumhaltigen Steinkohle.* Eine ähnliche Kohle

ist bereits von KYLE (92. II. 927) analysiert worden. Vf. sagt nichts über die Herkunft seines Materials, sondern nur, dafs er dasselbe von Herrn HEEREN erhalten habe. Die Kohle des Vfs. hat ein geringes D. 1,15—1,20, sie ist fettglänzend und weich, so dafs sie auf Papier abfärbt. Bei 120° verliert sie ungefähr 2%. Bei höherer Temperatur entweichen 51,53% flüchtige Stoffe, und es bleiben 47,85% Koks und 0,63% Asche. Die Elementaranalyse ergab 85% C, 4,8% H und 1,7% N. Die Asche enthält eine beträchtliche Menge Vanadinsäure in Form von Salzen und zum Teil in freiem Zustande, da man sie durch Auswaschen mit ammoniakal. W. in Lsg. bringen kann. Spektralanalytisch liefs sich in der Asche neben Ca auch noch Ba und Sr nachweisen. Die Analyse der Asche ergab:

Löslich in Säuren.

V_2O_5	SO_3	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	K_2O	Summe
38,5	12,1	0,8	4,1	4,0	8,44	1,8	69,74

In Säuren unlöslich.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Summe
13,6	5,5	9,4	0,9	29,4

Bei diesem Prozentgehalte der Asche enthält die ganze Kohle 0,24% V_2O_5. (C. r. **117**. 546—48. [23/10.*].) SACHSSE.

W. Alexejeff, *Chemische Untersuchung sibirischer fossiler Kohle, ausgeführt von Bergingenieur K. Bogdanowicx.* Die Abhandlung führt 14 Analysen sibirischer Kohle aus dem Jenisseischen Gouvernement auf. Die untersuchten Proben erinnerten in ihrem Äufseren an Torf oder Braunkohle und waren reich an Feuchtigkeit u. Asche (erstere bis 18,6%, letztere bis 20%). Es zeichnet sich jedoch vorteilhaft aus die Probe vom Berge Isich. Schwarze, fettglänzende Kohle, nicht geschichtet. Flüchtige Bestandteile 42,8%, Koks 57,2%, C 76,9%, H 5,6%, Asche 5,6%, O + N 11,9%, O/H 2,0%. Die Kohle erinnert an die Saarbrückensche. (Gormi Żurnal [Journal für Bergindustrie] 1893. 5—6. 291—304.) WIHTOL.

Analytische Chemie.

H. Nissenson, *Zur Trennung des Bleies von Kupfer durch Elektrolyse.* Die RÜDORFF'sche Behauptung (Seite 622), dafs Pb und Cu elektrolytisch nur bei Anwesenheit von geringen Mengen Pb sicher getrennt werden könnte, ist nach langjähriger Erfahrung Vfs. in der Analyse von Kupfersteinen völlig haltlos. Die Kupfersteine mit 6—12% Pb und 5—20% Cu liefsen sich nach dem Verf. von CLASSEN stets exakt und leicht analysieren. 1 g Kupferstein wird in 30 ccm HNO_3 (D. 1,4) gel., auf 180 ccm verd. und in einer CLASSEN'schen Schale elektrolysiert, die mit dem +Pol einer Akkumulatorenbatterie verbunden ist. Zur Aufnahme des Cu dient eine durchlöcherte Pt-Scheibe. Als Anfangsstromstärke verwendet Vf. 0,5 Ampère, nach 1 Stunde wird der Strom auf 1,5—2,0 Ampère verstärkt. Die Ausscheidung ist auch bei Steinen mit 42% Pb und 20% Cu in 6—7 Stunden beendet. In den zur Verhüttung gelangenden Erzen ist der Pb-Gehalt sogar noch höher, so dafs 0,2 g PbO_2 abgeschieden werden. Die verfehlten Verss. RÜDORFF's erklärt Vf. durch die Vernachlässigung der Stromdichte u. Salpetersäuremenge bei der Elektrolyse. (Z. angew. Ch. 1893. 646. Stolberg [Rheinland] Centrallabor. d. A. Ges. 3. Stolberg und in Westfalen.) HEFELMANN.

J. v. d. Hagen und **P. Woltering**, *Nachweis von Phosphor bei Vergiftung.* Vff. berichten über einen Fall, wo Verdacht auf Phosphorvergiftung vorlag, ohne dafs jedoch die medizinische oder chemische Unters. sichere Beweise lieferte. Es konnte nur konstatiert werden, dafs der Darminhalt phosphorhaltige Gase ausstiefs. Der

Nachweis geschah in der Art, dafs der Darminhalt im Kohlensäurestrom destilliert wurde. Ob der Phosphor aber als solcher in den Darm eingeführt war oder infolge welchen Fäulnisprozessen die Anwesenheit des Phosphors in den Darmgasen zuzuschreiben war, wagen Vff. nicht zu entscheiden. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 5. 335—6. Nov. Hertogenbosch.) MÜHLERT.

H. Wefers Bettink und **F. C. E. v. Embden**, *Noch einiges über Phosphorvergiftung.* Vff. erhielten zur Unters. Leichenteile eines schon seit 8 Tagen verstorbenen Mannes. Direkt konnte kein Phosphor aufgefunden werden, doch wurden in allen Destillaten Spuren von unterphosphoriger S. oder Phosphorwasserstoff aufgefunden. Es lag der Verdacht vor, dafs das Individuum durch seit längerer Zeit eingenommene kleine Dosen allmählich vergiftet war. Nun hatte aber der Verstorbene Hypophosphite als Medizin gebraucht, worauf vielleicht die oben beschriebenen Erscheinungen zurückzuführen waren. Da nun aber Hypophosphite in der Regel arsenfrei sind, dagegen der gewöhnliche Phosphor immer Arsen enthält, fahndeten Vff. auf Arsen und konnten dasselbe in der That in der stark verfetteten Leber nachweisen. Schliefslich wurde auch durch Ausschütteln des Blutes mit Chlf. und Oxydieren des Rückstandes mit konz. HNO_3 ein Produkt erhalten, welches deutlich Phosphorsäurereaktion gab. (Nederl. Tijdschr. Pharm. 5. 343—45. Nov. Utrecht.) MÜHLERT.

Göttig, *Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrungsarten für die Bestimmung des im Eisen enthaltenen Gesamtkohlenstoffs.* Vf. untersuchte zuerst, ob man C im Eisen direkt auf trockenem Wege nach dem Prinzip der org. Elementaranalyse sicher bestimmen könne. Es ergab sich, dafs diese Verf. weder für graues Roheisen, noch für graphitfreies Eisen verwendbar sind, da sie zu viel Zeit und Kosten verursachen, da ferner das Ende der Verbrennung nicht scharf zu erkennen ist, und endlich die Resultate meist zu niedrig ausfallen. — In zweiter Linie prüfte Vf. die Verff. zur direkten Oxydation des C auf nassem Wege, also mittels H_2SO_4 und CrO_3. Die Brauchbarkeit dieser Verff. erwies sich bei allen Eisenarten. Um die Entwicklung geringer Mengen von KW-stoffen unschädlich zu machen, schaltet man zur Oxydation der KW-stoffe eine Röhre mit glühendem CuO und eine Trockenröhre ein. Bei graphithaltigem, C-reichem Eisen verwendet man thunlichst mehr CrO_3, als JÜPTNER u. a. vorschreiben. — An dritter Stelle suchte Verfasser die Frage zu entscheiden, ob es nötig sei, nach einer vorherigen Abscheidung des C durch $CuSO_4$, $CuCl_2$ etc. das Metall von dem zu oxydierenden C zu trennen vor der Verbrennung. Es ergab sich, dafs beim Auflösen des Eisens mit Cu-Salzen eine Trennung des C von dem Cu unnötig ist, wenn man C mittels H_2SO_4 und CrO_3 oxydiert, weil bei Verwendung von genügend konz. H_2SO_4 und bei Gegenwart von CrO_3 nur Spuren SO_2 entweichen, und weil die Fehlerquellen mit der Zahl der Operationen wachsen. Wird der durch Cu-Salze abgeschiedene C ohne Trennung vom Cu auf trockenem Wege verbrannt, so erhält man zu niedrige Resultate. — Auf Grund seiner umfangreichen methodenkritischen Verss. macht Vf. folgende Vorschläge für die praktische Bestimmung des Gesamt-C im Eisen.

a. *Gesamt-C im graphithaltigem Eisen.* Direkte Oxydation des C mit CrO_3 und H_2SO_4 unter Benutzung einer vorgelegten Oxydationsröhre nebst Trockenapparat. Kühlung ist erforderlich, wenn die Menge des CrO_3 die des Eisens um das 10—12-fache übertrifft. Für grobkörnige Proben kann das modifizierte WEYL'sche Verf. unter Anwendung eines mit der Elektrode verbundenen Kästchens aus feinem Pt-Sieb verwendet werden, weil der ausgeschiedene C meist fest zusammenbackt. — Anzuschliefsen sind alle Verbrennungsarten nach dem Prinzip der organischen Elementaranalyse, ferner die WÖHLER'sche Cl-Methode und alle Verbrennungsarten, bei welchen C durch Salzlsgg. oder anderweitig ausgeschieden und später unter Wägung von CO_2 oder Bestimmung der erzielten Gewichtsdifferenz verbrannt wird, weil der freigemachte Graphit fast ebenso schwer verbrennt, als in Verb. mit Eisen.

b. *Gesamt-C in graphitfreien Eisenarten.* 1. Bei einer Reihe nach einander auszuführender C-Bestimmungen ist WÖHLER's Verfahren durch Trennung des schwach glühenden Eisens in Cl und Verbrennung des Rückstandes in O sehr zu empfehlen, weil man 8—10 Proben der Eisenarten gleichzeitig mit Cl behandeln und dann die einzelnen Rückstände in ihren ursprünglichen Schiffchen, eventuell in derselben Röhre, nach einander verbrennen kann. Bei Mn-reichen Eisensorten ist das folgende Verf. vorzuziehen. 2. Direkte Oxydation auf nassem Wege mit CrO_3 und H_2SO_4 unter Einschaltung einer Oxydationsröhre neben Trockenapparat u. Benutzung der Apparate mit Kühlvorrichtung (eventuell ohne Oxydationsröhre nach RÜRUP). 3. Bei grobkörnigen homogenen Eisensorten ist WEYL's Verf. verwendbar; der Rückstand ist mit CrO_3 und H_2SO_4 zu oxydieren. — Bei Verff., welche eine Trocknung der Gase durch H_2SO_4 erfordern, ist der Apparat so zu konstruieren, daſs das H_2SO_4-trockne Gas den Absorptionsröhren keine Feuchtigkeit mehr entziehen kann, also die Gefahr, durch Änderung im Feuchtigkeitsgrade des ein- und ausgehenden Gases Gewichtsdifferenzen zu veranlassen, beseitigt wird.

Bestimmung des graphitischen Kohlenstoffs im Eisen und Stahl. Hierbei sind folgende Regeln zu beachten: 1. Längeres Sieden des Materials mit HCl oder HNO_3 macht das spätere Auswaschen des Rückstandes mit W., KOH-Lsg., A. und Ä. unnötig und giebt bessere Resultate, als wenn man derart auswäscht und nicht mit Säure kocht. — 2. Bei Anwendung von HNO_3 erhält man etwas niedrige Resultate als unter sonst gleichen Umständen mit HCl. — 3. HNO_3 ist HCl vorzuziehen, weil sie schneller einen von nicht graphitischer Kohle freien Rückstand liefert. (Preisarbeit. Abhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfleiſses **8**. 321; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 294—95.) HEFELMANN.

Richard Lorenz, *Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl.* L. L. DE KONINCK (S. 734) hatte bei der vom Vf. vorgeschlagenen Methode der C-Best. im Stahl (S. 290. 337 u. 394) befürwortet, zur Verbrennung der Probe im Porzellanrohr bei Weiſsglut CuO-haltigen Borax oder ebensolches Phosphorsalz zu verwenden. Mit CuO-haltigem Borax hat Vf. direkte Verss. nicht angestellt, doch gab ein Zusatz von Borax allein zum Stahl ein wohlgeflossenes, durchsichtiges Boraxglas, so daſs sich Borax auch hier als ein vortreffliches Verschlackungsmittel erwies. Die Rk. verläuft jedoch mit Borax relativ langsam, u. Borax hat auſserdem den Nachteil, das Porzellanschiffchen schnell zu zerstören. CuO-haltiges Phosphorsalz wird vermutlich den gleichen Nachteil aufweisen und wegen der Flüchtigkeit von Phosphorsäure bei den hier erforderlichen hohen Temperaturen bedenklich sein.

Vf. hatte in seiner Arbeit (loc. cit.) behauptet, daſs beim Verbrennen von Stahl im Cl-Strome C-Verluste durch Bildung flüchtiger Chlorwasserstoffe entstünden, eine Behauptung, die vielfach angezweifelt worden ist. Demgegenüber bemerkt Vf., daſs C. HÄUSSERMANN gleiche Beobachtungen gemacht hat bei der Darst. von Cl und NaOH auf elektrolytischem Wege; die Ursache der Abnutzung der Kohleelektroden führt derselbe auf eine Einw. des nascierenden Cl auf die Graphitplatten und auf die Bildung von flüchtigen Chlorkohlenstoffen zurück. (Z. angew. Ch. 1893. 636—37. Göttingen. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

John Ruffle, *Über die Prüfung von Kupfervitriol.* Man bestimmt das *Kupfer* elektrolytisch und die *freie Säure* durch Behandlung von 20—30 g der gestoſsenen Krystalle mit absolutem A., Verdünnung der alkoh. Fl. mit W. und Titrierung der freien Säure mit Natronlauge und Phenolphtaleïn. Zur Bestimmung der *Feuchtigkeit* stellt man den Gewichtsverlust fest, den die Krystalle bei 100° erleiden. Derselbe soll aus der anhaftenden Feuchtigkeit und aus 4 von den 5 Molekülen Krystallw. bestehen. Man berechnet die dem elektrolytisch gefällten Kupfer äquivalenten 4 Moleküle W., zieht dieselben von dem Gewichtsverlust beim Trocknen ab und erhält die Feuchtigkeit aus der Differenz. (Analyst **18**. 279—81. [4/10.*].) BODLÄNDER.

A. P. Laurie, *Die maßanalytische Bestimmung des Bleies.* Bei der Titration von Blei durch Kaliumdichromat unter Anwendung von Silbernitrat als Indikator ist die Ggw. von gewissen Mengen Chloriden in der Fl. förderlich, die Ggw. zu großer Mengen ist schädlich. Die Endrk. erfolgt hierbei, indem man einen Tropfen der Lsg. mit einem Tropfen der Silberlsg. vermischt; das Chlorsilber wird durch das Silberchromat gefärbt, und wenn 0,2—0,5 g NaCl in 100 ccm der Lsg. enthalten sind, ist diese Färbung schärfer, als wenn keine Chloride zugegen sind. 3 Teile Dichromat in einer Million Teilen W. erteilen unter diesen Umständen dem Chlorsilber eine deutliche Färbung. Um den Bleichromatniederschlag zum schnellen Absetzen zu bringen, erhitzt man, wenn nahezu alles Blei ausgefällt ist, die Lsg. unter starkem Umrühren zum Kochen. Die Bleilsg. muß neutral sein und etwas Kaliumacetat enthalten; größere Mengen fremder Salze dürfen nicht zugegen sein. Die Dichromatlsg. wird auf reines Blei eingestellt. (Chem. News **68**. 211. 3/11.) BODLÄNDER.

Lindemann und **Motteu**, *Über die Trennung und die volumetrische Bestimmung des Bleies* (vergl. Bull. Acad. Belge **73**. 827—36. 1892) Chlorkalklösung verwandelt in der Kälte quantitativ natürliche Metallsulfide in Metalloxyde, resp. Peroxyde und Schwefelsäure. Um das bei dieser Rk. gebildete PbO_2 zu titrieren, verfährt man folgendermaßen: Das Erz (Bleiglanz) wird in einem Achatmörser unter tropfenweisem Zusatz von Chlorkalklsg. gepulvert. Sind etwa 30—40 ccm zugesetzt, so wird 5% HCl hinzugefügt u. die entstandene Lsg. in einem Glasgefäß gelinde erwärmt; setzt man nun genügend Chlorkalklsg. hinzu, so fällt alles Blei als Peroxyd aus. Nach dem Erkalten u. Absitzen wird dekantiert, wobei man möglichst wenig Nd. auf das Filter bringt. Zu dem Peroxyd wird Jodkaliumlsg. im Überschuß und 30 ccm HCl von 20% gegeben, wobei nach den folgenden Gleichungen Jod frei wird:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2H_2O + Cl_2,$$
$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2.$$

Das ausgeschiedene J wird mit Natriumhyposulfitlsg. titriert, das Ende der Rk. wird durch Tüpfeln ermittelt. Enthält das Bleierz fremde Metalle (Eisen, Kupfer), so müssen diese entfernt werden. Zu diesem Zwecke wird die Lsg. des Erzes zur Entfernung des Chlors erhitzt und mit H_2S behandelt. Enthält der Nd. Cu, so wird er mit Cyankaliumlsg. gewaschen. Das rückständige Bleisulfid wird behandelt wie oben angegeben. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 812—19. 5/11. Lab. d. Chim. de l'Ecole militaire. Brüssel.) FROMM.

Jacobus Polak, *Die Ehrlich'sche Reaktion auf Harn im Trinkwasser.* Vor einiger Zeit teilte WEFERS BETTINK mit, daß durch Diazobenzolsulfosäure noch geringe Mengen von Harn im Trinkwasser nachgewiesen werden könnten. Diese Gelbfärbung kann ihren Grund aber auch in anderen Ursachen haben, als der Ggw. von Harn. So giebt Leitungswasser, welches durch frisch geteerte Röhren läuft, die Rk. unter Umständen sehr stark. (Offizielles Teerwasser giebt sie noch auf sein zehntausendfaches Volum verdünnt.) Dabei ist jedoch natürlich ein derartiges Trinkwasser auf Grund des Eintretens der Rk. absolut nicht zu verwerfen. Der Fehler dieser sonst sehr wertvollen Rkk. ist, daß eine große Anzahl Substanzen — alle phenolartigen Körper — außer Harn auch noch dieselbe hervorrufen. (Nederl. Tijdschr. Pharm. **5**. 321—24. Nov.) MUHLERT.

N. P. Ossowsky, *Materialien zum Nachweis und zur Inversion des Rohrzuckers im Wein.* Die Verss. über die Inversionsfähigkeit der Weine für Rohrzucker wurden derart angestellt, daß je 50 ccm Wein von genau bekannter Zus. in kleine Gläschen gebracht wurden, die eine bekannte Menge gepulverter und getrockneter Raffinade enthielten. Nach gewissen Zeiträumen wurde dann die bei der Zimmertemperatur verlaufene Inversion sowohl optisch, wie auch titrimetrisch mit FEHLING'scher Lsg.

bestimmt. Die Inversion machte sich schon nach kurzer Zeit deutlich bemerkbar, brauchte aber zu ihrer Vollendung viele Wochen. $1^1/_2$ Stunden langes Erhitzen auf dem Wasserbade eines mit 4% Rohrzucker versetzten zuckerreichen Krimweines ergab fast dieselbe Menge Invertzucker, wie die 80 Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrte Probe. Bei manchen Weinen war innerhalb von 1—2 Monaten und darüber bei Zimmertemperatur nur $^1/_3$ oder $^1/_5$ des Rohrzuckers invertiert worden. Die Gesamtsäurezahl des Weines ist noch nicht als Ausdruck der Inversionsfähigkeit des Weines zu erachten. Die Inversionsgeschwindigkeit ist am gröfsten bei freie Weinsäure enthaltenden Weinen; wenn ihre Menge grofs ist, verläuft sie gleich anfangs energisch, um später nach Erreichung einer gewissen Grenze nur sehr langsam fortzufahren. Kleine Mengen Weinsäure wirken nur sehr langsam ein. Flüchtige Säuren beeinflussen die Inversion scheinbar nicht; gröfsere Mengen derselben bei gleichzeitiger Abwesenheit von freier Weinsäure weisen eher auf schwach invertierende Eigenschaften des Weines hin. Weinstein scheint bei der Inversion keine Rolle zu spielen. Der Gehalt an A. unter 10% unterstützt, ein solcher von 10—20% verzögert die Inversion.

In 7 vom Vf. untersuchten Weinen aus der Krim, aus Jalta und Bessarabien fand Vf. stets geringe Mengen von Rohrzucker. Zum Nachweis solcher geringer Mengen von Saccharose versagte das Verfahren von Omeis, während folgende Methode stets richtige Resultate lieferte: 100 ccm Wein wurden auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des A. eingedampft, darauf mit 5—6 Tropfen $1^1/_2$%ig. HCl versetzt und 10—15 Minuten lang weiter erhitzt. Zum Invertieren wässeriger Zuckerlsg. versetzt Vf. 50 ccm 10%ig. Zuckerlsg. mit 4—5 ccm $1^1/_2$%ig. HCl und bringt das in einem Kölbchen befindliche Gemisch in ein sd. Wasserbad; nach fünf Minuten ist der Kolbeninhalt 95° warm, worauf man die Heizflamme löscht, das Kölbchen aber noch 10 Minuten im Wasserbade beläfst. — Über die Herkunft oder Entstehung des Rohrzuckers in den von ihm untersuchten Weinen spricht Vf. nur Vermutungen aus. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 675—77. St. Petersburg. Pharm. Labor. v. Prshibytek.) Hefelmann.

Arthaud, *Die Bestimmung der Harnsäure mittels Kupferhyposulfit.* Vf. und Butte versetzen den Harn zur Abscheidung der Phosphate u. Lsg. der mitgefällten Harnsäure mit Na_2CO_3 und bestimmen Harnsäure in 50 ccm Filtrat mit Kupferhyposulfit. Bessere Resultate erhält man wie folgt: Man stellt sich zwei Lsgg. A und B her; A enthält 14,84 g $CuSO_4$ u. Spuren Weinsäure im Liter; B enthält 80 g $Na_2S_2O_3$, 160 g Seignettesalz und etwas Phenol im Liter. Man mischt zur Analyse 2 Teile von A mit 8 Teilen von B und erhält eine Lsg., von der 10 ccm 2 cg Harnsäure als unl. Cu-Urat fällen, da 1,484 g $CuSO_4$ mindestens 1 g Harnsäure entspricht. 50 ccm des filtrierten Harns werden h. mit Na_2CO_3 versetzt und Cu-Lsg. aus einer Bürette tropfenweise zugegeben, wodurch ein weifser, flockiger Nd. von Cu-Urat entsteht. Überschüssiges Cu erkennt man an der Bildung von gelbem Cu-Xanthogenat, wenn man einige Tropfen der vom Cu-Urat-Nd. abfiltrierten Fl. in eine 10%ige Na-Xanthogenatlsg. fallen läfst. (Progrès médical; Chem.-Ztg. **17**. Rep. 295.) Hefelm.

H. Droop Richmond, *Die Unterscheidung zwischen abnormer und gefälschter Milch.* Die wiederholten Angaben über das Vorkommen von ungefälschter Milch, deren Mengen an Fett und Trockensubstanz unterhalb der allgemein angenommenen Grenzzahlen liegen, geben den Verteidigern von Milchfälschern Mittel an die Hand, die Freisprechung ihrer Klienten zu erwirken. Eine Erniedrigung der Grenzzahlen würde der Verfälschung Thür u. Thor öffnen, und es erscheint wünschenswert, nach weiteren Normen zu suchen, die eine Unterscheidung zwischen gefälschter und abnormer Milch ermöglichen. Vielleicht wird eine mikroskopische Unters. der Fettkügelchen hierfür von Wichtigkeit sein, insofern die gröfsten Fettkügelchen in den

Rahm übergehen, und ihr Fehlen eine Entrahmung der Milch anzeigen würde. Auch könnte das Fehlen des Schleimes, der sich beim Zentrifugieren der Milch an den Seitenwänden absetzt, auf vorherige Entrahmung der Milch hindeuten. Sicherere Hilfsmittel giebt die nähere Unters. des festen Nichtfettes an die Hand. Das Verhältnis von Asche zu festem Nichtfett zeigt geringe Schwankungen u. überschreitet selten die Grenzen von 8 und 8,5%; der Mittelwert des Verhältnisses ist 8,3%. Der Prozentgehalt an Asche sinkt nie unter 0,7% und eine Verfälschung kann ziemlich sicher angenommen werden, wenn man weniger Asche findet. Zusätze von Mineralbestandteilen zur verfälschten Milch würden allerdings den Aschengehalt steigern, können aber meist nachgewiesen werden, da Carbonate und Borate in der normalen Asche ganz, Sulfate fast ganz fehlen, und 30% der Gesamtasche l. sind. In abnormer Milch sinkt, wie der Vf. früher gezeigt hat, hauptsächlich der Milchzucker, während die Proteïde nicht abnehmen. Eine Stickstoffbestimmung der Milch würde deshalb zum Nachweis einer Verfälschung sehr nützlich sein, da letztere angenommen werden kann, wenn der Stickstoff unter 0,5% sinkt. — Ein anderes zum Nachweis von Verfälschungen vorgeschlagenes Mittel, nämlich die Nitratreaktion mit Diphenylamin in der Molke läfst der Vf. in einem Nachtrage fallen, da besondere Verss. ergaben, dafs Salpeter, der den Kühen mit dem Futter gegeben worden war, teilweise in die Milch übergeht und demnach nicht nur durch Verfälschung der Milch mit nitrathaltigem W. in dieselbe gelangen kann, sondern auch durch das vielfach nitrathaltige Trinkwasser der Kühe. — In der Diskussion machte besonders Hehner Einwendungen gegen die vom Vf. vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden. (Analyst **18**. 270—79. [4/10.*].) Bodländer.

Sinibaldi, *Die Konservierung der Weine mit Sulfo-β-naphtol.* Unter dem Namen *Abrastol* oder *Asaprol* kommt ein Produkt in den Handel, welches besonders den etwas diffizilen südlichen Weinen zugesetzt in Quantitäten von ca. 10 g pro Hektoliter, dieselben vor dem Sauerwerden bewahrt. Das Produkt ist das Ca-Salz der Naphtolschwefelsäure, $C_{10}H_7OSO_3H$. Die 10%ige Lösung des Mittels giebt folgende Reaktionen:

$FeCl_3$: Graublaue, bleibende Färbung, beim Erhitzen grün werdend.
Salicylsaures Natron: Rotviolette Färbung.
Phenol: Schwarzviolette Färbung.
HNO_3: Gelbe Färbung, bei Überschufs Fällung.
N_2O_3: Rotbraune Färbung.
CrO_3: Brauner Nd.
Chlorkalk: Gelbe Färbung, durch NH_3 grün.
Bleiacetat: Blauer Nd., l. in Säuren.

Beim Erhitzen mit SS. liefert es β-Naphtol. Es reagiert nicht mit Diazoverbb. Um seine Anwesenheit im Weine nachzuweisen, neutralisiert man 25 ccm desselben mit einem geringen Überschufs von NH_3 und schüttelt mit Amylalkohol, hebt diesen ab, vertreibt durch Aufkochen das NH_3 und setzt 1 ccm einer $FeCl_3$-Lsg. zu. Bei Anwesenheit von Abrastol tritt eine blaue Färbung auf. Weine, die nur sehr wenig Abrastol enthalten, verdampft man im Vakuum zur Trockne und nimmt dann mit Amylalkohol auf. Es ist fraglich, ob der Zusatz von Abrastol nach den Paragraphen des Lebensmittelgesetzes statthaft ist. (Mon. scient. [4.] **7**. 842—44. Nov.) Muhlert.

W. S. Borisowsky, *Die Einwirkung der Kohlensäure-Imprägnation auf den Gehalt an Caseïn, Albumin, Albumose und Pepton in roher Milch.* Mit CO_2 imprägnierte Milch wird in Rufsland von Gesunden und Kranken gern genommen, da sie leicht verdaut und gut ausgenützt wird. Sie kann unter Umständen Kefir oder

Kumys ersetzen und erweist sich nach PASTERNATZKY als heilkräftig bei Scorbut, ferner als Diureticum, als Mittel gegen Obstipationen und vor allem nützlich bei schwacher Verdauung. — Ganze Milch läfst sich mit den zur Darst. künstlicher Mineralwässer üblichen Apparaten nicht mit CO_2 imprägnieren, da bei 2 Atm. Druck beim Rühren Butterbildung, bei 5 Atm. Druck Gerinnung der Milch eintritt. J. D. KAREJEW verd. die Milch deshalb mit 20% W., erwärmt 2—3 Stdn. auf 70—80°, setzt auf 1 l 1—2 g Na_2CO_3, neutralisiert, versetzt mit 1 g NaCl pro Liter und imprägniert dann mit CO_2 unter 5 Atm. Druck. Butterbildung und Eiweifsgerinnung treten bei diesem Verf. nicht ein. Die so präparierte Milch kann indes nicht mehr „kohlensaure Milch" genannt werden. Der Apparat, Aërator genannt, erwies sich nach PASTERNATZKY als unzweckmäfsig. Er verwendet an dessen Stelle zur Imprägnierung der Milch eine dreihalsige WOULFF'sche Flasche, durch deren eine Öffnung ein unten sich bauchig erweiterndes und siebartig mit kleinen Öffnungen versehenes CO_2-Zuleitungsrohr (*A*) führt. Durch die zweite Öffnung geht ein Heberrohr (*B*) zum Ablassen der gasierten Milch; die dritte Öffnung trägt ein kurzes mit Hahn versehenes Rohr (*C*), durch welches die Luft, mit CO_2 gemischt, entweichen kann, und durch welches Milch in das Gefäfs gegossen werden kann. Seitlich ist an der WOULFF'schen Flasche noch ein Manometer angebracht. Rohre *A* und *B* tragen wie *C* je einen Hahn. Als CO_2-Quelle dient flüssige CO_2, welche aus einer Bombe durch *A* zugeführt wird. Die Flasche von 4600 ccm Inhalt wird mit 3300 ccm Milch beschickt, durch Eis gekühlt und bei $1^1/_2$ Atm. mit CO_2 imprägniert. Von Zeit zu Zeit wurde zur Entfernung der Luft *C* geöffnet und nach Vertreibung aller Luft der Druck auf 2 Atm. erhöht. In 40 Minuten ist die Gasierung beendet. — Zur Darst. im Grofsen dient eine passend hergerichtete Destillierblase aus Metall an Stelle der WOULFF'schen Flasche, zur Darst. im Hause kann man sich leicht eine Batterie von Sektflaschen herstellen, bei der die Milch nach dem Prinzip der Waschflaschen mit CO_2 gesättigt wird. Der Verschluſs der Sektflaschen besteht aus einer Gummiplatte, die zwischen zwei Metallplatten liegt und durch eine Schraube angezogen wird. Alle drei Platten werden von zwei zusammengelöteten Röhren durchsetzt, von denen das eine bis auf den Boden führt, das andere unter dem Stopfen endet. Beide Rohre tragen Hahnverschluſs. An das kurze Rohr der letzten Flasche der Batterie wird das Manometer angebracht. — Die Eiweifskörper der Milch werden durch die CO_2-Imprägnation nach obigem Verf. entweder gar nicht oder doch nur in sehr geringem Maſse verändert. U. Mk. waren Fettkügelchen von gröfseren Dimensionen in kohlensaurer Milch nicht anzutreffen. (Pharm. Z. f. Rufsland **32**. 662—66. St. Petersburg. Klin. Lab. v. PASTERNATZKI.) HEFELMANN.

J. Neumann, *Über die Konservierung der Milch durch Kaliumdichromat, Ammoniak und Ammoniakverbindungen.* Vf. bespricht die Kautelen der Probeentnahme und empfiehlt, nicht zu geringe Mengen Milch zu entnehmen und zu konservieren. Es genügt wöchentliche Probenahme, um bei der von einer gröfseren Milchviehherde stammenden Milch den eigentlichen Durchschnittsfettgehalt für eine längere Periode zu ermitteln. Für Molkereien, welche die Ermittelung des Fettgehaltes unter Anwendung eines Konservierungsmittels vornehmen, kann man als allgemeine Regel aufstellen, daſs zur Erzielung eines befriedigenden Resultates allwöchentlich Proben, welche einen aliquoten Teil der eingelieferten Milchmenge darstellen, in einer das Konservierungsmittel enthaltenden Flasche vereinigt werden, um dann für je einen Monat aus dem Gemisch eine Durchschnittsprobe zur Feststellung des durchschnittlichen Monatsfettgehaltes zu entnehmen.

Bei der Prüfung des Kaliumdichromats wurden 0,25 g zu 250 ccm Milch hinzugefügt. Die Milch hielt sich über 2 Monate, ohne daſs eine Koagulation eintrat u. eine Veränderung des Fettgehaltes nachgewiesen werden konnte. Bei einem dritten

Vers. wurde Milch mit einem Tropfen einer 20%igen Chromsäurelsg. (= 0,01 g CrO_3) versetzt. Die Milch hielt sich 17 Tage, als die Menge des Konservierungsmittels $^1/_{25000}$ der Milchmenge betrug. Der Fettgehalt war unverändert geblieben. Die weiteren Versuche mit Ammoniak und Ammoniumnitrat ergaben, daſs Milch unter 10° C. durch ersteres über einen Monat lang konserviert werden kann; Ammoniumnitrat wirkte noch stärker konservierend ein. Ein Einfluſs auf den Fettgehalt der Milch war nicht zu beobachten (vergl. nachstehendes Referat). (Milch-Ztg. **22**. 453—56.) Proskauer.

Fr. Frehse und **J. Neumann**, *Versuche über Konservierung der Milchproben, welche zur Fettbestimmung dienen, ausgeführt an der Molkerei Lauterbach.* Die bei diesen Verss. ausgeführten Fettbestimmungen geschahen mittels des Laktokrits unter Benutzung der Milchsäuremischung als Lösungsmittel für die Proteïnstoffe der Milch. Die erste Versuchsreihe erstreckte sich auf die Prüfung des Ammoniaks, des kohlensauren und salpetersauren Ammoniums. 3 Tropfen einer 27%igen Ammoniaklsg. der Milch zugefügt erhielt die Milch dünnflüssig und in einer für die Untersuchung geeigneten Form. Die Fettbestimmung fiel am 23. Tage der Aufbewahrung übereinstimmend mit der ursprünglichen Milch aus. Vom Ammoniumcarbonat wurde eine kleine Messerspitze voll der Milch zugesetzt; dieselbe hielt sich 21 Tage im dünnflüssigen Zustande; der Fettgehalt blieb unverändert. Beim Ammoniumnitrat wurde ebenso verfahren, und zwar mit dem gleichen Endergebnis.

Weitere Verss. ergaben, daſs das Ammoniumnitrat ein Konservierungsmittel ist, welches das Kaliumdichromat (**92**. II. 944) in seiner Wirkung erreicht, und das für die Molkereipraxis sich auch brauchbar erweist. Läſst man ammoniumnitrathaltige Milch bei einer nicht 10° C. übersteigenden Temperatur 24 Tage stehen, so ist der Fettgehalt darin noch genau zu ermitteln. Das Ammoniak empfiehlt sich zur Milchkonservierung nicht. Auf das Innehalten niedriger Temperaturen ist bei der Konservierung zu gedachtem Zwecke sehr zu achten. Geronnene Proben haben Vf. durch NH_3 wieder verflüssigt. Das Kaliumpermanganat als Konservierungsmittel wird verworfen. (Milch-Ztg. **22**. 526—27.) Proskauer.

Albin Haberda und **Leo Wachholz**, *Zur Lehre von der Diffusion der Gifte in menschlichen Leichen.* Im Magen von Leichen enthaltene Gifte diffundieren allmählich in andere Körperteile. Die Schnelligkeit und Ausbreitung der Diffusion hängt von der Löslichkeit der Gifte und auch von dem Füllungszustand des Magens ab und folgt teilweise auch den Gesetzen der Schwere. Aus der Anwesenheit von Giften in anderen Organen als im Magen darf daher nicht unbedingt der Schluſs gezogen werden, daſs die Gifte noch im vitalen Zustand in den Magen eingeführt sind. (Ztschr. f. Medizinalbeamte **93**. 393; Repert. Pharm. **4**. 76. 11/11.) Mühlert.

H. H. B. Shepherd, *Unterscheidung zwischen Pyrit und Eisenoxyd in der technischen Analyse von Mineralphosphaten.* Zwischen englischen Chemikern u. solchen des Kontinentes treten bei der Analyse von Mineralphosphaten oft Meinungsverschiedenheiten bezüglich des Eisengehaltes auf, die darauf beruhen, daſs auf dem Kontinente zum Aufschlieſsen der Phosphate Königswasser oder HNO_3 benutzt wird, während englische Chemiker nur das in HCl lösl. Eisenoxyd und die Thonerde bestimmen. Nur die letzteren Bestandteile sind für die Superphosphate schädlich; das als Pyrit vorhandene Eisen wird bei der Superphosphatbereitung nicht aufgeschlossen und übt keinen nachteiligen Einfluſs, während bei der auf dem Kontinente üblichen Methode der Analysen das Pyrit gelöst u. sein Eisen zusammen mit dem im Eisenoxyd oder Ferriphosphat enthaltenen bestimmt wird. Die Ggw. von Stickoxyden in der Kammersäure, die zur Superphosphatbereitung benutzt wird, bewirkt nicht die Aufschlieſsung von Pyrit; dies stellte der Vf. durch besondere Versuche fest, und es folgt dies auch aus dem geringen Gehalt der Kammersäure an Stickstoffverbb. und

daraus, daſs in der Superphosphatbereitung immer das Phosphat u. nicht die Säure im Überschuſs ist. Da die Differenzen im Wert der Phosphate je nach dem Eisengehalt tehr beträchtlich sind, sollte allgemein eine solche Aufschlieſsungsmethode bei der Analyse angewandt werden, bei welcher der Pyrit nicht angegriffen wird. (Analyst **18**. 261—69. [4/10.*].) BODLÄNDER.

Charles E. Sohn, *Einfache Vorrichtungen zur Prüfung der Konsistenz von halbfesten Körpern und über eine Methode zur Butterprüfuug.* Apparate zur Konsistenzprüfung halbfester Körper sind von LEGLER und R. KISSLING angegeben worden. Vf. verwendet drei verschiedene Formen von Vorrichtungen, von denen Form I nur eine Modifikation des KISSLING'schen Apparates darstellt. An Stelle von Stäben von bestimmtem Gewicht, welche für eine bestimmte Substanz entweder zu schwer oder zu leicht sind, benutzt Vf. einen Stab (1), der gegen das obere Ende hin eine Scheibe trägt, auf welche durchlochte Gewichte aufgelegt werden können. — Form II (2). Bei dieser Vorrichtung miſst man die Zeit, welche ein Bleigewicht braucht, um bis zu einer bestimmten Tiefe in die zu untersuchende Substanz einzudringen. Das Bleigewicht hängt an einem Faden über einer Rolle; am anderen Ende des Fadens hängt eine kleine Wagschale, auf welche man Gegengewichte auflegt.

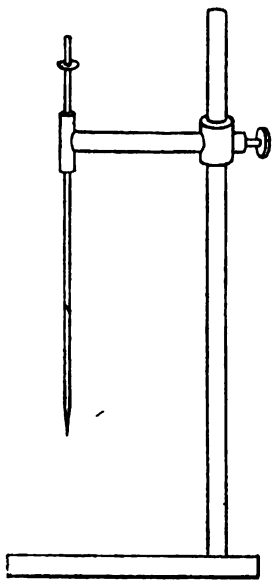


Fig. 128.

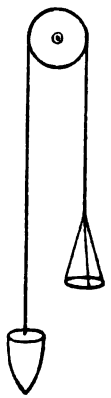


Fig. 129.

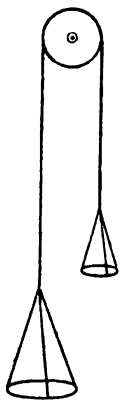


Fig. 130.

Form II wendet man bei mehr flüssigen Substanzen an, Form I bei sehr konsistenten Substanzen. — Form III (3). Hier miſst man die Zeit, welche eine Scheibe von bestimmtem Durchmesser zum Aufsteigen in eine bestimmte Höhe braucht, wenn man die Scheibe mit einem über eine Rolle gehenden Gegengewicht aufzieht. Diese Form ist besonders für leichtflüssige Substanzen bestimmt. — Der Stab von I ist 5 mm dick, 300 mm lang und wiegt 25 g. Die Auflegegewichte gehen von 5—250 g. Der Stab ist aus Messing. Man beobachtet, welches Gewicht nötig ist, um die untere Spitze des Stabes bis zu einer bestimmten Tiefe eindringen zu lassen. Der Stab muſs in absolut senkrechter Richtung hinabsinken und mit der möglichst kleinsten

Reibung in der Führung gehen. Die Temperatur sei konstant, auch wende man stets dieselben Gefäfse und stets dieselbe Fallhöhe an; die Substanz endlich lasse man stets vor der Probe eine bestimmte Zeit in dem Gefäfse stehen. Zwei Tage langes Stehen, wie es KISSLING vorschreibt, ist jedoch für viele Fälle nicht unbedingt nötig.

Neue Butterprobe. BRULLÉ's Verf. (S. 161) war schon publiziert, als Vf. noch mit Verss. in derselben Richtung beschäftigt war. Von der Brauchbarkeit des Verf. von BRULLÉ ist Vf. überzeugt. (Analyst **18**. 218—21. [18/7.* London.].) HEFELMANN.

D. Holde, *Zur Untersuchung von Kautschukwaren.* Kürzlich (**93**. I. 866) hatte Vf. vorgeschlagen, eine Mischung von 3 Tln. A. mit 4 Tln. Ä. zur quantitativen Feststellung eines Zusatzes von fettem Öl zu Kautschuk neben Surrogaten anzuwenden. HENRIQUES (S. 399) wendete gegen diesen Vorschlag ein, dafs schon bei reinem Kautschuk durch wiederholte Behandlung mit organischen Lösungsmitteln, wie Ä., Bzn., Bzl., Amylalkohol etc. erhebliche Mengen an Substanz entzogen werden, und forderte betreffs oer A.-Ä.-Mischung Vfs. den Beweis, dafs sich diese anders als wie obige Lösungsmittel verhalte. — Kautschukproben wurden zunächst an einer gereinigten Stahlfeile thunlichst fein zerrieben, ca. 1 g der Proben wurde auf einen mit gewöhnlichem Filter versehenen Trichter gebracht und mit gemessenen Mengen A.-Ä.-Mischung ausgelaugt. Gleiche Verss. wurden auch mit Kautschukproben angestellt, die mit Öl imprägniert worden waren. Es ergab sich, dafs man durch einmalige k. Auslaugung mit 60 ccm A.-Ä. die zugesetzten Mengen Öl vollständig oder fast vollständig extrahieren kann, ohne dafs zu sehr wechselnde Mengen von reinem Kautschuk mit in Lsg. gingen. Aus reinem Kautschuk wurden 3,7—7,1%, im Mittel etwa 5% Extrakt (ölige Masse und S.) entzogen, so dafs unter Berücksichtigung dieser letztgenannten mittleren Korrektur die zwischen 13 und 60 schwankenden Ölzusätze technisch genügend genau (mit einem Maximalfehler von 2,9%) ermittelt werden konnten. (Chem.-Ztg. **17**. 1634—35. Charlottenburg.) HEFELMANN.

D. P. Konowaloff, *Über Mehluntersuchung.* Bei einem in der kaiserl. Russ. Techn. Ges. gehaltenen Vortrag teilt Vf. einige gelegentlich der im Dezember 1892 ausgeführten Untersuchungen von Roggenmehl (S. 778) beobachten praktischen Winke mit. — Die Methode von RAKOWICZ, sonst sehr gut anwendbar, läfst den im Mehl enthaltenen Staub seiner Leichtigkeit wegen schwer bestimmen. Die kolorimetrische Methode zur Bestimmung der *Kornrade* von VOGEL erwies sich als untauglich; wahrscheinlich ist das betreffende Pigment nicht immer in der Rade enthalten. Auch das Verf. von PETERMANN (beruhend auf der Extraktion des Saponins) gab nicht quantitative Zahlen. Die kolorimetrische Bestimmung von *Mutterkorn* von SININ gab nur bei einem Gehalt über 1% befriedigende Resultate; Schwankungen aber von ½—1% wurden nicht angezeigt. Es wurden ¼, ½ und 1% Rade, bezw. Mutterkorn hergestellt und durch Vergleiche mit diesen (unter der ZEISS'schen Loupe) der Gehalt in den zu untersuchenden Proben bestimmt. Beim Schütteln mit $CHCl_3$ fallen aufser Mutterkorn auch auch andere schwarze Beimengungen unschuldigen Charakters nieder, weshalb dieser Bodensatz noch extra zu untersuchen ist. (Z. Russ. techn. Ges. XXVII; **6**. 10—27; St. Petersburg, Chem. Univ.-Lab.) VIHTOL.

Technische Chemie.

Alfred H. Bucherer, *Über die Anwendbarkeit elektrischer Wärme zur Konzentration der Schwefelsäure.* Der Energieaufwand, welcher nötig ist, um 100 kg 60grädige Schwefelsäure in 66grädige S. überzuführen, ist offenbar gleich derjenigen Energie, die frei wird, wenn das entsprechende Quantum 66grädige S. in 60grädige übergeführt wird. Sie setzt sich aus folgenden drei Komponenten zusammen. 1. Die

bei der Abkühlung 60grädiger S. von 330° auf 18° freiwerdende Wärmemenge. 2. Die bei der Abkühlung von Dampf von 330° zu W. von 18° freiwerdende Wärmemenge. 3. Die bei der Mischung von 66grädiger S. mit $1^1/_2$ Mol. W. freiwerdende Wärmemenge. Danach ergeben sich folgende Zahlen:

1. Erhitzung 66grädiger S. von 18° auf 330°	10,296 c
2. Erhitzung und Verdampfung von 17 kg H_2O . . .	12,383 „
3. Bildungswärme von 60° aus 66° + $1^1/_2 H_2O$ . . .	10,000 „
	32,679 c

Diese 32,679 c grofsen Wärmeeinheiten entsprechen einem mechanischen Energiewert von 44,2 Pferdekraftstunden, welche sich infolge von Wärmestrahlung etc. auf ca. 50 Pferdekraftstunden erhöhen würden. Die elektrische Pferdekraftstunde zu 0,04 M. gerechnet, würden die Kosten der Verdampfung auf elektrischem Wege pro 1 t 20 M. betragen.

Für die Konzentrierung würde ein in die S. tauchender gewundener Platindraht in Anwendung zu bringen sein. Zwischen den Punkten, wo der Draht ein- und austritt, darf natürlich die Potentialdifferenz nicht so grofs sein, dafs eine elektrolytische Wirkung statt hat. Übrigens wird dieselbe bei der geringen Oberfläche des Drahtes niemals beträchtlich werden können. Angenommen, dafs die Temperatur des Drahtes etwa 480° betragen soll, und ein Strom von 364 A. zur Anwendung kommt, würde sich unter Berücksichtigung von spez. Widerstand, Wärmeverlust in der Schwefelsäure etc. berechnen, dafs der Draht eine Länge von 77 cm und eine Dicke von 0,25 cm haben müfste. Ein solcher Strom wurde nach Rechnung des Vfs. ungefähr 24 kg 66grädige S. in 5 Stunden zu liefern im stande sein. Ob die Methode praktisch durchführbar ist, wird natürlich der Versuch entscheiden müssen. Jedenfalls würde sie den Vorteil haben, dafs der Bruch der Glasgefäfse in Fortfall kommt. (Chem.-Ztg. **17**. 1597—98. 1/11.) MUHLERT.

H. C. Prinsen Geerligs, *Über die Einwirkung van Alkalien, Kalk und Baryt auf Glucose und ihre Bedeutung in der Praxis.* Bei Einw. von Kalihydrat auf 10%ige Glucoselsg. entsteht eine S., welche durch Bleizucker gefällt wird. Die wss. Lsg. der freien S. setzt beim Eindampfen fortdauernd braune Flocken ab, aber keine analysierbare Substanz. Der Analyse einiger Salze nach scheint es die REICHARDT'sche Saccharumsäure zu sein. Daneben entsteht Glucinsäure, die erst durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen wird, u. Milchsäure. Bei Einw. von viel Kalk auf Glucose entsteht Glucins., Saccharin und etwas Saccharums., aber keine Milchs.; bei Einw. von Baryt neben Glucins. ein unl. Barytsalz, von REICHARDT für saccharums. Baryt vom Vf. in Übereinstimmung mit WINTER als Ba-Salz der Cannasäure bezeichnet. Bei Einw. von schwacher Kalilauge auf 10%ige Glucoselsg. entsteht hauptsächlich Saccharums., bei Einw. von wenig Kalk oder Baryt entstehen hauptsächlich Cannas. und Glucins., erstere umso mehr, als wenig Kalk angewandt und bei niederer Temperatur gearbeitet wird. Zugefügte Saccharose wird unter diesen Umständen nicht zersetzt; dies tritt erst dann ein, wenn dieselbe durch Entstehung anderer SS. invertiert wird. Um einer späteren Zers. des Saftes beim Eindampfen vorzubeugen, kann man entweder durch starken Kalkzusatz bei der Klärung des Saftes die Glucose möglichst zerstören und später durch CO_2 den Kalk entfernen, oder zuerst so wenig wie möglich Kalk zusetzen und durch Zusatz von Baryt die gebildete Cannas. und Glucins. niederschlagen. Bei der ersten Methode mufs die Temperatur über 60° getrieben werden, da sonst keine völlige Zerstörung der Glucose erreicht wird. Nach der Carbonisation verbleiben noch zu viel Kalksalze in Lsg., die am besten durch SO_2 zersetzt werden. Es wird dadurch einmal der Saft noch etwas gebleicht und der Kalk unter Oxydation der SO_2 als $CaSO_4$ niedergeschlagen, aufserdem werden

die schädlich wirkenden freien Alkalien neutralisiert. Baryt zerstört rascher und kräftiger als Kalk die Glucose, und die Zersetzungsprodukte haben nicht die Tendenz, sich weiter unter Bildung von SS. zu zersetzen und dadurch Inversion des Rohrzuckers zu veranlassen. Vorteilhaft wird aber, wie oben angedeutet, zuerst mit Kalk geklärt und nur so viel Baryt zugesetzt, als nötig ist, um die Zersetzungsprodukte niederzuschlagen. Statt Barythydrat wird vorteilhaft Chlorbarium angewandt. Bei im Grofsen angestellten Verss. bewährten sich die Methoden Vfs.

Untersuchung von Arengzucker. Vf. untersuchte Zucker aus der Arengpalme und fand darin Mannit, F. 164°. Die Zus. des Zuckers war folgende: Saccharose 84,80%, Gummi 1,41%, Asche 1,30%, Glucose, 3,58%, Mannit 1%, W. 4,93, Unbekannt 2,98%. (Sep. v. Vf.; Mededeel. d. Profstation West-Java. Kagok-Tegal. April.) MUHLERT.

B. Mittelmann, *Reinigung von Saft durch pulverförmiges Kalkhydrat.* Es hat sich gezeigt, dafs es für die Entfärbung der Säfte und überhaupt für die Entfernung der Verunreigungen nicht gleichgültig ist, ob man Kalkhydrat in Pulverform, Kalkmilch oder gebrannten Kalk anwendet. Ersteres wirkt bei weitem am kräftigsten, die entfärbende Kraft der drei verhält sich ungefähr wie 100 : 70 : 80, die totale erreichte Reinigung wie 73,5 : 50 : 31. (Bull. Assoc. chim. de sucr. et dist. 1892/93. 473; Mon. scient. [4.] **7**. 868—69.) MUHLERT.

L. Lachaux, *Über die Anwendung des Calciumdisulfits in der Zuckerindustrie.* Die Verwendung des Disulfits zum Reinigen der Zuckersäfte ist schon alt, sie wurde aber wieder verlassen, weil keine hervorragenden Resultate damit erzielt wurden. Der Fehler lag jedoch nach Vf. nur in der unrichtigen Anwendung des Disulfits. Dasselbe wirkt nur durch die freie — sit venia verbo — schweflige Säure. Wird dasselbe, wie früher geschah, den bereits gekalkten Säften zugesetzt, also einer alkal. Fl., so tritt sofort Bildung von neutralem schwefligs. Calcium ein, dessen entfärbende Kraft bei weitem geringer ist. Der richtige Ort für die Anwendung für das Disulfit ist die Diffusion, und zwar bringt man am besten gleich im ersten Diffuseur die frischen Schnitzel mit dem Disulfit in Berührung. Es tritt sofort Entfärbung ein, die auch später vorhält, und Keime, welche im weiteren Verlaufe der Diffusion Zers. hervorrufen könnten, werden sofort zerstört. Invertierung von Rohrzucker durch die SO_2 findet kaum statt, wohl aber eine gründliche Reinigung von organischen Verunreinigungen. Störung beim späteren Eindampfen des Saftes finden nicht statt, die Filtration verläuft glatt, und der gewonnene Zucker ist weifser und von höherem Prozentgehalt, als bei dem gewöhnlichen Verf. Die anzuwendende Menge Disulfit für 1 t Schnitzel beträgt 1 l auf das Zehnfache verd. Disulfits oder 44 g SO_2, resp. 3,66 g pro Hektoliter Saft. Die Ausgabe für das Disulfit wird reichlich aufgewogen durch die Verminderung des Schaumes. (Bull. Assoc. des Chimistes de sucr. et dist. 1892/93. 501; Mon. scient. [4.] **7**. 865—68. Nov.) MUHLERT.

A. Nugues, *Beitrag zum Studium der melassebildenden Salze.* Folgende Salze sind in aufsteigender Stärke Melassebildner: Salpeter, Soda, Pottasche, Ätzkali, Ätznatron. Dagegen begünstigen die Krystallisation des Zuckers in aufsteigender Stärke folgende Salze: Chlorkali, essigs. Kali, schwefels. Kali, Natronsalpeter, milchsaures Kali, Kochsalz, glucons. Kali, milchs. Natron, Glaubersalz, glucons. Natron, essigs. Natron, salpeters. Kalk, milchs. Kalk, glucons. Kalk, essigs. Kalk, Chlorcalcium. (Mon. scient. [4.] **7**. 871—72. Nov.) MUHLERT.

Du Beaufret, *Anwendung des Baryts in der Zuckerindustrie.* Ein neuer Reinigungsprozefs des Saftes besteht darin, demselben Baryt und dann bei einer dem K. nahen Temperatur eine Eisenvitriollsg. zuzusetzen. Es bildet sich neben $BaSO_4$ zuerst Eisenoxydul, welches durch den O der Luft in Fe_2O_3 und dann infolge Reduktion durch die organischen Substanzen wieder in Oxydul übergeht. Dabei werden

die organischen Substanzen zu SS. oxydiert, welche sich mit den alkal. Erden zu unl. Ndd. verbinden. Ferner werden durch den Baryt die ll. Alkalisalze der Kiesels., Schwefels., Kohlens., Phosphors. gefällt. Das gelatinös ausfallende $Fe(OH)_3$ führt gleichzeitig eine Klärung der Säfte herbei. Der gereinigte Saft enthält kein Eisen, wenn ein geringer Überschufs von Baryt angewandt wird. Dieser Überschufs mufs natürlich gefällt werden, ehe die Säfte in die Verdampfapparate wandern. (Bull. Assoc. des Chimistes de sucr. et dist. 1892/93. 803; Mon. scient. [4.] **7**. 874—75. Nov.)
MUHLERT.

A. Bonnet, *Eigenschaften der Bleioxyde.* Beizt man Baumwolle mit einem Alkaliplumbat, so tritt, wenn man dann mit viel W. auswäscht, Dissociation ein, und die Faser beladet sich mit braunem Bleioxyd, das durch sein Oxydationsvermögen die Faser mehr oder weniger zerstört. Dieselbe Dissociationserscheinung tritt auch mit Plumbiten ein, ohne dafs Zerstörung der Faser erfolgt. Das so abgeschiedene weifse Bleioxyd fällt aus geeigneten Bädern Farbstoffe und auch andere Metalloxyde. (C. r. **117**. 518—19. [16/10.*].)
SACHSSE.

Prud'homme, *Direkte Erzeugung künstlichen Indigos auf der Faser.* Vf. beschreibt das Verf. zum Drucken mit dem sog. Indigosalz, d. i. die Natriumdisulfitverb. des o-Nitrophenyllactocetons, $C_6H_4<\begin{matrix}CH.(OH).CH_2.CO.CH_3\\NO_2\end{matrix}+SO_2NaH+3H_2O$. Das Indigosalz verwandelt sich unter der Einw. von Alkalien ebenso in Indigo wie das Lactoceton. Eine technische Verwertung dieses Verf. ist ermöglicht durch die Anwendung des löslichen Salzes an Stelle des unl. Lactocetons und durch die billigere Darst. des o-Nitrobenzaldehyds aus o-Nitrobenzylchlorid, welche eine billigere Darst. des Lactocetons zur Folge hat. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 821—22. 5/11.)
FROMM.

Prud'homme, *Anwendung der Chinonoxime zu Dämpffarben.* Dinitrosoresorcin u. die übrigen Chinonoxime bilden mit Eisen-, Kupfer-, Nickel-, Kobaltsalzen direkt unl. Farbenlacke, mit Aluminiumsalzen überhaupt keine Farbenlacke. Um die Chinonoxime als Dämpffarben anwenden zu können, benutzt Vf. daher Blutlaugensalz. Erhitzt man die Lsg. eines Blutlaugensalzes mit Dinitrosoresorcin zum Sieden, so entwickelt sich Blausäure, und es fällt ein grüner Nd. aus, in welchem sich das Fe durch die gewöhnlichen Rkk. nicht nachweisen läfst. Mit rotem Blutlaugensalz und Dinitrosoresorcin läfst sich eine tief grüne, licht- und seifenbeständige Farbe erzeugen. (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 823. 5/11.)
FROMM.

Frederic Reverdin, *Übersicht der neueren Farbstoffe hinsichtlich ihrer Anwendung in der Färberei.* **Bayer & Co.** *Solid Blau B* giebt ein brillantes Blau auf Wolle und egalisiert gut, ist säure- und seifenecht, mit verd. H_2SO_4 wird es etwas grünlich. *Solid-Säurefuchsin* ist ein neues Rot. *Sulfobraun* gehört einer neuen Klasse von Wollfarbstoffen an, die ohne Beizen aufgefärbt werden, aber doch säure- und walkecht sind. Das Bad wird mit essigs. Natron und für dunkle Nuancen noch mit etwas Essigs. versetzt. *Neu-Viktoriablau B* zieht auf Wolle in s. und neutralem Bade, auf tannierter Baumwolle, und kann auch mit Chromfarbstoffen gemischt gefärbt werden. Ein sehr schönes Blau für chromgebeizte Ware liefert *Brillant-Alizarinblau G*, und zwar schon bei schwacher Chromierung. Die Färbungen auf gechromter Seide sind wasch- und seifenecht. Eine Reihe von *Benzocyaninen* gehören zu den substantiven Baumwollfarbstoffen, sind aber weniger empfindlich gegen S., Alkalien und Walke. Endlich werden von BAYER eine Reihe von Farben in den Handel gebracht, die besonderes Interesse dadurch beanspruchen, dafs sie auf der Faser diazotiert u. durch Kombination mit Phenolen oder Aminen weiter entwickelt werden können. Eine Broschüre giebt über diese interessanten Verff. Auskunft.

Kalle & Co. *Direkt-Gelb* und *Direkt-Orange* sind substantive Baumwollfarbstoffe, für welche die Dinitrostilbensulfos. das Ausgangsmaterial bildet, welche aus

p-nitrotoluolsulfos. Natrium durch Behandeln mit einem Überschufs von Soda erhalten wird. *Indigosalz* ist die Disulfitverb. des o-Nitrophenylmilchsäureketons. Das Gewebe wird mit der Lsg. foulardiert, dann unter Lichtabschlufs getrocknet u. darauf mit einer alkal. Verdickung bedruckt, wieder getrocknet u. mit W. gewaschen. Der Ton ist brillanter als beim natürlichen Indigo. Da es gelungen ist, das o-Nitrophenylmilchsäureketon billig genug herzustellen, setzt man grofse Hoffnungen auf das neue Produkt.

Manufacture Cyonnaise de matières colorantes bringt eine neue Marke ihres im vorigen Jahre eingeführten *Metaphenylenblaues* in den Handel, besonders für tannierte Baumwolle bestimmt. *Cyanol* extra ist ein sehr reiner, blauer, s. Wollfarbstoff, der sehr reibecht, lichtecht u. seifenecht ist. (Mon. scient. [4.] **7**. 839—42. Nov.)
MUHLERT.

R. Ed. Liesegang, *Lichtempfindliche Farbstoffe.* Vf. hat Verss. angestellt, wie durch gewisse Substanzen die Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen erhöht oder verringert werden kann. — *Methylviolett* nimmt auf geleimtem Papier nach zweistündiger Belichtung in der Sonne einen rötlicheren Ton an. Sehr empfindlich gegen Licht ist es in Verb. mit $SnCl_2$, weniger mit Oxalsäure, nur sehr wenig mit Ameisensäure. Mit Eisenoxalat giebt es auf Papier ein Hellgelb, welches im Licht intensiv violettschwarz wird. Alkalicarbonate, Bleioxalat, Zinnbromür, Ameisensäure, antimonsaures Natron, Cersulfat, Natriumoxalat verändern die Farbe wenig, erhöhen dagegen die Lichtempfindlichkeit. Alaun und unterphosphorigsaures Natron haben auch darauf keinen Einfluſs. Rhodammon oder Kupfersulfat machen die Färbungen des Methylvioletts echter. — *Erythrosin* ist noch empfindlicher als voriges. Eisenoxalat färbt gelb, im Licht wird die Farbe dunkelgrün, später dunkelbraunrot, ebenso das mit Kaliumferridoxalat behandelte Papier. $K_2Cr_2O_7$ färbt dunkelorange, im Licht wird es intensiv schwarz. $SnCl_2$, $SnBr_2$ oder Hydroxylamin färben es hellrosa, im Licht hellgelb. Echter wird das Erythrosin durch Uranyloxalat, Kaliumoxalat, Rhodanammon, Bleiacetat und Kupfersulfat, welch letzteres einen grauen Stich giebt. Bei Zusatz von öls. Natron wird die Farbe bei einstündiger Belichtung in der Sonne zerstört. — *Eosin* bleicht auf Papier merklich schon nach vierstündiger Exposition im zerstreuten Tageslichte, ebenso auch seine Verb. mit Bleioxyd, die sog. Vermillonette. In Verb. mit Ferridoxalat wird es im Licht braunrot. Rhodammon erhöht die Lichtechtheit, bei Zusatz von öls. Natron bleicht es im Licht vollkommen aus. — *Äthylgrün* (Zinnchloriddoppelsalz des Bromäthylhexamethylpararosanilinchlorhydrats) verliert nach zweistündiger Belichtung schon die Hälfte seiner Intensität, bei Zusatz von Oxals., Weins., Na_2CO_3 oder öls. Natron, $SnCl_4$ u. Bleiacetat bleicht es vollkommen. Mit Eisenoxalat wird es gelb; im Licht stark olivgrün. $CuSO_4$ erhöht die Echtheit, Alaun macht nur im Dunkeln intensiver, schwefels. Natron macht blaugrau, im Licht dunkelt die Farbe bedeutend. — *Methylenblau* ist auch auf Papier sehr echt. Mit seiner Leukoverb. getränktes Papier färbt sich an den belichteten Stellen. Mit Oxals. wird es dunkelviolett, bleicht aber im Licht vollkommen aus, die mit $SnBr_2$ erhaltene hellgrüne Farbe wird im Licht dunkelblau. Es bestätigt sich also, daſs Zinnsalze starke Photolyten sind, weniger dagegen Eisen und Chromsalze. Interessant ist das Verbleichen vieler Farbstoffe bei Ggw. von Seife, resp. öls. Natron. (Phot. Arch. **34**. 321—25. 1/11.)
MUHLERT.

Grépeaux, *Das Photographieren in den Naturfarben. Methode Lippmann-Lumière.* Vf. hat von LIPPMANN einige Mitteilungen über das Photographieren in natürlichen Farben erhalten. Es ist demselben jetzt gelungen, unter Zusatz gewisser Substanzen, wie Cyanin, Azalin etc. Platten herzustellen, welche gegen alle Farben gleichmäſsig empfindlich sind. Dabei sind nicht die früher angewandten farbigen Strahlenfilter nötig, es genügt ein lichtgelber Schirm, um die ultravioletten Strahlen abzuhalten,

welche für das Bild keinen Wert haben. Als Farbenfilter dient entweder eine Lsg. von Kaliumdichromat oder von Primulin. LIPPMANN verwendet jetzt Bromsilberalbuminplatten. Als Belichtungsdauer genügen jetzt 15 Minuten. Die Farben werden gut wiedergegeben. Die Bilder machen den Eindruck von in recht lebhaften Farben ausgeführten Aquarellen. Den Gebrüdern LUMIÈRE ist es gelungen, durch Benutzung anderer Silbersalze die Zeit der Belichtung auf 2 Minuten herabzudrücken. (L'Astronomie; Phot. Arch. **34**. 325—28. 1/11.) MUHLERT.

C. F. Göhring, *Die elektrische Erregung des Benzins u. die Verhütung dadurch entstehender Brände.* Trocknet man rohe oder gefärbte Wolle, abgekochte oder gefärbte Seide in h. Luft, und taucht man diese Stoffe in trockenes Benzin, so vernimmt man knisternde Geräusche, welche von Reibungselektrizität herrühren. Beim Herausnehmen u. Wiedereintauchen der Stoffe entsteht eine Spannung von mehreren Hundert Volt. Trocknet man die Stoffe in trockener Luft, so dafs wenig der entstandenen Elektrizität verloren geht, so steigert sich die elektrische Erregung so sehr, dafs sie durch das Elektroskop nicht mehr mefsbar ist. Nimmt man genügend Benzin u. hinreichend Stoff, so treten sehr heftige elektrische Entladungen auf, die sich im Dunkeln durch knisterndes Funkensprühen und endliche Entzündung des Benzins besonders abheben. Bisher empfahl man, die Reibungselektrizität in Benzinwäschereien abzuleiten, ohne jedoch das Mittel dazu anzugeben. N. M. RICHTER erkannte schon, dafs, weil sich das Ableiten der Reibungselektrizität als undurchführbar erwies, der Elektrizität vorgebeugt werden müsse. Vf. setzte dem elektrisch erregten Benzin ca. 0,2% einer in Bzn. l. Seife zu, wodurch dasselbe absolut antielektrisch wurde u. an seiner reinigenden Kraft noch gewann. Das Verfahren hat sich im Grofsen in der W. SPINDLER'schen Färberei gut bewährt. (Chem.-Ztg. **17**. 1634.) HEFELMANN.

A. F. Stahl, *Die Steinkohlen Persiens.* Persien ist reich an Kohlen, doch ist die Ausnutzung derselben wie der übrigen Mineralschätze des Landes nur eine minimale. Die Kohlen sind keine Schwarzkohlen, sondern jurassischen Alters. Von Wichtigkeit sind nur die Vorkommnisse in der Gegend von Teheran. Die Kohlen sind meist bröckelig und zerfallen bald an der Luft, häufig enthalten sie auch viel Schwefelkies, aufserdem infolge der schlechten Sortierung oder absichtlich zugesetzt, um die Zahl der Stücke zu vermehren, Kohlenschiefer. Der Abbau ist nur sehr primitiv. Auch kommen tertiäre Braunkohlen vor, eingelagert zwischen glimmerreichen Sandsteinen. Was der Ausnutzung der Kohlenvorkommen besonders hinderlich ist, sind die mangelhaften Transportverhältnisse. (Chem.-Ztg. **17**. 1596.) MUHLERT.

Zur Kenntnis *der beim Gasglühlicht verwandten Substanzen.* Als wirksame Stoffe sind alle Metalle (resp. deren Oxyde) der Cerium- u. Lanthangruppe zu Vers. herangezogen worden. Zu deren Herstellung dienen vorzugsweise die Mineralien: Monazit, welcher 70% Oxyde von Cerium, Lanthan und Didym in Verb. mit Phosphorsäure u. Kieselsäure enthält; Thorit und Orangit, welche einen grofsen Prozentsatz Thoriumoxyd enthalten, Gadolinit und Orthit, Mineralien, welche 35—45% Yttriumoxyd in Verb. mit Zirkon und Oxyden der Cermetalle enthalten. Nach M. KEAN's Experimenten wurde nachstehende Tabelle aufgestellt, um die Variation in den Farben des Lichtes zu zeigen, welche von Dochten oder Mänteln (Glühkörpern) hervorgehen, welche aus diesen Oxyden in verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzt sind:

Farben	Cerium	Didym	Erbium	Lanthan	Niob	Thorium	Zirkon
Weifs . .	—	—	—	40	—	20	40
	—	—	—	60	—	—	40
Gelb . . .	2	—	—	40	—	28	30
	3	—	—	50	—	—	47

Farben	Cerium	Didym	Erbium	Lanthan	Niob	Thorium	Zirkon
Orange .	—	3	—	40	—	30	27
	—	—	—	50	10	40	—
Grün . .	—	—	30	20	—	50	—
	—	—	—	—	—	—	—

Die Oxyde von Lanthan und Thorium kommen in gröfserem Umfange als die anderen zur Verwendung, u. die grüne Farbe, die einigen dieser Mäntel eigen ist, verdanken sie der Ggw. von Erbiumoxyd. Die Oxyde von Didym, Niob, Yttrium werden seltener angewandt und haben keinen bemerkenswerten Einfluſs auf die Farbe des Lichtes. Die Leuchtkraft wurde mit den verschiedenen Zusammensetzungen gefunden:

Mantel	Normallampe	Farbe
Thorium	31,56	bläulichweifs,
Lanthan	28,32	weifs,
Yttrium	22,96	gelblichweifs
Zirkon	15,36	weifs,
Cerium	5,02	rot.

Der beste Lichteffekt ist erhältlich aus einer Mischung von zwei Dritteln Thorium und ein Drittel Yttrium, während, wenn dem blauen Farbenton nichts entgegensteht, das Maximum der Lichtstärke von einem nur aus Thorium bestehenden Mantel erhalten wird. (Bayr. Ind.-Gew.-Bl. **25**. 550. Ref. BUCHNER.) ARENDT.

K. J. Lissenko, *Über den Einfluſs der Stärke der Säure, welche zur Reinigung der Naphtaöle diente, auf die photometrischen Eigenschaften derselben.* Beim Reinigen von *Solaröl* mit Schwefelsäure besserte sich das Aussehen und der photometrische Wert desselben bedeutend bei Anwendung stärkerer S. Die systematischen Verss. wurden angestellt mit den sog. „scharfen Kerosinen", mit dem D. um 0,865. Zur Reinigung wurden angewandt: Englische Schwefels. mit 94% Monohydrat, Monohydrat, w. rauchende Schwefels. mit 6% Anhydridlsg. Nach solcher Bearbeitung wäscht Vf. nicht mit starker, sondern mit schwacher (7—8%iger) Lauge; der Verlust ist hierbei geringer (bis zu 2—3% gegen 20% früher), weil die gebildeten Seifen in der Fl. gel. bleiben und so kein Öl mitreifsen. In 40 so bearbeiteten Proben erwies sich der Aschengehalt 0,0002—0,0007%; D. 0,866, Entflammungspunkt 109°. Wie umfassende Verss. darthun, hat die Stärke der gebrauchten S. auf die Anwendbarkeit des Öls in der Lampe keinen Einfluſs; ein solcher liegt nur in der Viskosität; diese aber blieb für mit verschiedener (englischer, Monohydrat, rauchender mit 6% SO_3, rauchender mit 63% SO_3) Schwefels. gereinigtes Solaröl nahezu dieselbe. Neuerdings bezüglich der Aufsaugungsfähigkeit in den Docht angestellte Verss. gaben sogar auch in dieser Hinsicht unbedeutend günstigere Resultate für die mit rauchender Schwefels. gereinigten Öle. (Z. Russ. techn. Ges. **27**. 6. S. 1—9. Baku. Lab. d. Fabrik NOBEL.) WIHTOL.

Karl Otto Weber, *Die Fabrikation der wasserdichten Kautschukstoffe.* Für die Darst. wasserdichter Kautschukstoffe mittels Lagg. von Kautschuk in Terpentinöl nahm bereits 1791 SAM. PEAL ein Patent; allein erst MACINTOSH führte diese Fabrikation im Grofsen aus u. erhielt 1823 ein Patent für die Darst. wasserdichter Stoffe mittels in solvent naphta gel. Kautschuks. Die Klebrigkeit der imprägnierten Stoffe war ein grofses Hindernis, das erst mit der Entdeckung der Vulkanisierung des Kautschuks durch GOODYEAR (1839) und HANCOCK (1844) beseitigt wurde. — 1. Rohmaterialien. Von allen Kautschuksorten ist der teure Para-Kautschuk das ausschliefslich angewandte Material, obwohl es unter den billigeren Sorten ebenfalls vorzügliche Qualitäten giebt. Selbst die billigste Kautschuksorte ist den vielfach verwendeten Ölsurrogaten weit überlegen, da diese häufig einer Selbstzers., Oxydation genannt, geneigt sind. Ölsurrogat wird gegenwärtig ganz oder teilweise durch rege-

nerierten Kautschuk aus Stoffabfällen ersetzt. Man versetzt diese mit 5%ig. HCl u. kocht sie in verbleiten Gefäßen mehrere Stunden lang mit direktem Dampf und wäscht sie in einer Art Walkmaschine, worin der Kautschuk in Form dünner Häute zurückbleibt. Man trocknet die Häute und verarbeitet sie zwischen h. Walzenpaaren zu einer homogenen M. Da dieser regenerierte Kautschuk vulkanisiert und daher nicht direkt l. ist, so verarbeitet man ihn mit frischem Kautschuk, worauf sich das Gemisch in höheren Teerölen zu einer teigigen M. l. Enthalten die Stoffabfälle viel Ölsurrogat, so verbleiben in dem regenerierten Kautschuk viel geschwefelte Fettsäuren, die bei der Verarbeitung mit frischem Kautschuk eine Selbstzersetzung der wasserdichten Stoffe leicht herbeiführen. — Zur Bestimmung der geschwefelten Fettsäuren im regenerierten Kautschuk zieht man 10 g der bei 80° getrockneten und zerschnittenen Kautschukhäutchen aus den Walkmaschinen mit einem Gemisch von 2 Vol. Methylalkohol und 1 Vol. Bzl. (K. 56°) im Soxhletextraktor aus. Das Gemisch löst Kautschuk nicht einmal in Spuren, dagegen Fette und Fettsäuren mit größter Leichtigkeit. Der bei 100° getrocknete Extraktionsrückstand, der stets mehr oder weniger freien S enthält, wird in bekannter Weise mit $^1/_2$ Normallauge titriert, darauf mit 10 ccm alkoh. Normallauge versetzt, verseift und endlich mit Normal-HCl zurücktitriert. Die Zahlen berechnet Vf. in Ermangelung eines anderen Maßstabes auf Colzaöl, bezw. Colzaölfettsäure.

Die zur Darst. wasserdichter Stoffe verwendeten Ölsurrogate (Factice) kommen in zwei Arten vor. Die eine Art wird dargestellt durch Behandlung von Colzaöl, seltener Gemische von Colzaöl und Ricinusöl, mit ca. 20% SCl. Es resultiert ein Prod. von bernsteingelben bis bräunlichgelben Klumpen oder weißgelblichem Schwamme. Beim Riffeln mit Walzen entsteht eine bräunlichgelbe, bezw. fast weiße flockige M. von großer Elastizität gegen Druck, aber fast verschwindender Zugfestigkeit. Mit Ä. behandelt, erhält man aus diesen MM. 8—12% öliges, S-haltiges Extrakt. Ein eigentliches Solvens für diese Surrogate ist bisher nicht bekannt; sie l. sich nur scheinbar im Gemisch mit Kautschuk in Xylol zusammen mit diesem. Erheblicher Gehalt an freiem Öl, zumal an einem Glycerid ungesättigter Fettsäuren, oder mehr als Spuren von freier HCl schädigt die Haltbarkeit daraus hergestellter wasserdichter Stoffe sehr stark. Zur Entfernung der HCl setzt man die Prodd. NH_3-Dämpfen aus, wodurch sich NH_4Cl bildet, das jedoch beim Trocknen der Stoffe bei höheren Temperaturen sehr nachteilig wirkt. — Die andere Art der Ölsurrogate wird durch Behandlung gewisser ungesättigter Öle, z. B. Ricinusöl, mit 15% S. bei 250° dargestellt. Es wird ein schwarzbraunes Prod. erhalten, das so gut wie keine Zugfestigkeit besitzt, jedoch weit löslicher ist als das weiße Surrogat. Es ist wie das weiße Surrogat leicht verseifbar mit alkoh. NaOH-Lsg. und enthält nur selten freies Öl oder Fettsäuren. Es wird zumeist für Kautschukmischungen verwendet, die von vornherein mit freiem S gemischt und nach dem Auftragen auf den Stoff bei höherer Temperatur (dry heat cure, steam cure) vulkanisiert werden. — Einer beschränkten Anwendung als Ölsurrogate sind sonst nur noch die hochmolekularen KW-stoffe des Petroleums u. des Harzöles fähig, alle anderen Vorschläge nach dieser Richtung hin haben sich bisher nicht bewährt. — Über die Konstitution der aus den fetten Ölen gewonnenen Kautschuksurrogate ist noch nichts bekannt. Nur so viel weiß man, daß dieselben Glyceride sind u. deshalb auch zersetzlich sind. Vf. erhofft nur von dem Studium der Kondensationen oder anderweitiger Verkuppelung der ungesättigten KW-stoffe Aufschluß. Das bei der trockenen Dest. des Kautschuks erhältliche Isopren ist ein Pentin, C_5H_8, das durch Einw. von konz. HCl ein in allen Eigenschaften mit Kautschuk übereinstimmendes Kondensationsprod. liefert. Alle Prodd. der trockenen Dest. des Kautschuks sind polymere Pentine. Schon die Amylene, C_5H_{10}, polymerisieren sich sehr leicht. Vf. läßt die Frage noch offen, ob man derartige ungesättigte KW-stoffe besser aus fetten Ölen oder aus Petroleum oder endlich synthetisch aus den

niedrigeren Alkoholen darstellen wird. (Schluſs folgt.) (Z. angew. Ch. 1893. 6 bis 634.) HEFELMANN.

A. M. Villon, *Neue Verfahren zur Enthaarung der Felle.* Unter dem Namen des chemischen Schwitzkastens (échauffe chimique) beschreibt Vf. ein neues Verf. zur Enthaarung starker Felle. Die Felle werden in einem gemauerten Raume mit doppeltem Boden erst der Einw. von Dampf und dann der Einw. von Dampf und Ammoniakgas ausgesetzt. Die Vorteile dieses Verf. bestehen in der Möglichkeit, schwächere Felle neben stärkeren ohne Schaden zu enthaaren. Weiche Felle werden entweder mit Schwefelnatriumlsg. getränkt in dem Schwitzkasten der Einw. von komprimierter CO_2 ausgesetzt oder in einer Batterie von Bottichen nacheinander der Einw. von Schwefelnatriumlsgg. von fallendem Gehalt und der Einw. von CO_2 unter steigendem Druck ausgesetzt. Die weichen Felle können auch durch Ammoniakwasser in einem einzelnen Bottich oder in einer Batterie solcher enthaart werden. Vf. beschreibt die Art der vorteilhaftesten Gewinnung und Wiedergewinnung des Ammoniaks genauer. (Bull. Soc. chim. Paris. **9**. 823—29. 5/11.) FRANZ.

Litteratur.

Linde, Dr. O. Anleitung zur chemischen Untersuchung des Wassers auf seine Brauchbarkeit für den menschlichen Genuſs, zu gewerblichen Zwecken etc. Peitz 1893. Selbstverlag des Vfs. 42 S.

Das Buch enthält eine kurze Zusammenstellung der qualitativen u. quantitativen analytischen Methoden, die bei der Untersuchung des W. in Betracht kommen, ferner einiges über die Beurteilung des W. und die Anforderungen, welche an dasselbe, je nach dem Zweck, dem es dienen soll, zu stellen sind. Bestimmt ist das Buch zum Leitfaden für Apotheker, die in die Lage kommen, W. beurteilen zu sollen. Es enthält daher nur das Wesentliche in knapper, klarer Form. B.

Bauer, Dr. Alexander, k. k. Hofrat und Professor an der techn. Hochschule in Wien. Die Adelsdokumente österreichischer Alchemisten und die Abbildung einiger Medaillen alchemistischen Ursprunges. Mit 2 Zinkotypien u. 5 Lichtdrucktafeln. Monographien des Museums für Geschichte der Arbeit. Heft III. 8°. 72 S. Wien 1893. ALFRED HÖLDER.

Einen Beitrag zur Geschichte der Chemie giebt die vorliegende Schrift. Sie mag als einen Beweis für die Verblendung, zu welcher die Habsucht die Leiter großer Staaten führte. Denn es sind fast durchweg nicht Leute, die mit ehrlichen Bemühen einem unerreichbaren Ziele nachstrebten, sondern plumpe Taschenspieler und Betrüger, denen hohe Ehren von Seiten der Fürsten, hinterher freilich auch oft der Tod durch Henkershand zu Teil wurde. Eine Erklärung alchemistischer u. chemischer Zeichen giebt der Schrift aufser dem allgemeinen auch ein spezielleres Interesse für diejenigen, die sich mit dem Studium chemischer Werke aus älteren Zeiten befassen wollen. —r—

Přiwoznik, Dr. E., k. k. Regierungsrat und Direktor des Generalprobieramtes in Wien. Über Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen Erzen nach verschiedenen Methoden. Monographien des Museums für Geschichte der österr. Arbeit. Heft II. 8°. 32 S. Wien 1893. ALFRED HÖLDER.

Die österreichisch-ungarische Regierung, namentlich aber das Wiener Generalprobieramt, hat sich grofse Verdienste um die Wissenschaft dadurch erworben, daſs die letzterwähnte Behörde zuerst das in den siebenbürgischen Golderzen befindliche Tellur gewann und hervorragenden Chemikern zur Bearbeitung überliefs. In der vorliegenden Schrift wird das Vorkommen und die Gewinnung des Tellurs eingehend beschrieben. Jetzt werden die siebenbürgischen Golderze von der königl. ungarischen Zentral-Gold-, Silber- und Bleihütte in Schemnitz (Selmeczbanya) auf Tellur verarbeitet; es sind auf der Hütte etwa 80 kg Rohtellur vorrätig und dieses, mit einem Gehalt von 28,40, resp. 60% Tellur, wird für 10,15, resp. 30 Gulden für das Kilogramm verkauft. —r—

Schluſs der Redaktion: den 12. Dez. 1893.

REGISTER.

LXIV. Jahrgang (IV. Folge. V. Jahrgang) Band II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

Abbot (S. W.), Fälschungen in den Vereinigten Staaten 612.

Abel (J. J.) und Muirhead (A.), Vork. v. Carbamins. im Menschen- u. Hundeharn 1096.

Abney (W.), Lichtintensität und chem. Wrkg. 409. — Siehe: Thorpe (T. E.).

Acheson (E. G.), Carborundum 964.

Adametz (L.), Anormale Reifungsvorgänge beim Käse 111. 285. — Bosnischer Trappistenkäse 612. — Käsereifung 1019. — Reifungsvorgänge beim Käse [1072].

Aderhold (R.), Krankheit d. Aprikosenbäume 121.

Aguitton, Verbrennungswärmen d. Steinkohlengases 501.

Aikman (C. M.), Düngungsverss. bei Turnips 878.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. v. Salicylidchloroform 639*. — Darst. v. Salicylid u. Polysalicylid 508*. — Darst. einer Monosulfos. d. $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtols 512*. — Darst. v. Monofarbstoffen aus Amidosulfo-, bezw. Amidocarbons. u. Xylidin 312*. — Darst. eines blauroten Azofarbstoffes aus Dehydrothio-m-xylidin 312*. — Darst. von blauroten Azofarbstoffen aus Dehydrothio-ψ-cumidin 312*. — Darst. eines schwarz-violetten basischen Farbstoffes aus p-Phenylendiamin u. Chinondichlorimid 512*. — Darst. v. chemisch reinem Chlf. 824*. — Darst. v. o-Homosalicylid-(o-Kresotid-)Chlf. 1015*.

d'Aladern (R.), Bildungswärme einiger Indigoderivv. 369.

Albert (H. u. E.), Darst. v. Alkaliphosphaten 639*.

Alén (J. E.), Gerinnen einer Milchprobe zu verhindern 247*.

Alexander, Volumetrische Best. d. Bleies 293.

Alexander (C.), Differenzialdiagnose zwischen Eiweifs- u. Harzsubstanzen im Harn 498.

Alexejeff (W.), Sibirische fossile Kohle 1103.

Allaire (H.), siehe: Rousseau (G.).

Allen (A. H.) u. Morr (C. G.), Essig 599. 1010.

Allen (L. S.), Jodoso- u. Jodoverbb. der m-Nitro-p-jodbenzoës. 432.

Alt, Eberhardt u. Jäger, Bürette mit automatischer Nullpunkteinstellung 1069.

Altschul (M.), Kritische Gröfsen einiger organ. Verbb. 186.

Alvisi (U.), Camphergruppe 74. — Spez. Gewichte d. einfachen Stoffe in dem periodischen System d. Elemente 411. — Einw. v. Phenylhydrazin auf Äthylenchlorhydrin 438.

Ambühl (G.), Fälschungen in d. Schweiz 663.

Ammann (J.), Pleochroismus gefärbter Bakterienzellen 458.

Ammelburg (A.), $\alpha_1\alpha_2$-Amidoacetnaphtalidmonosulfos. 920.

Anderlini (F.), Einw. aromatischer o-Diamine auf einige Anhydride zweibasischer Säuren 200.

Andreocci (A.), Reduktion d. Santonins 213. — Ein Isomeres d. Santonins 59. 214. 280. — Disantonige Säure 587.

Angeli (A.), Rkk. ungesättigter Verbb. 48. — Einw. v. salpetriger Säure auf Ketoamine 424. — Bildungsweise des Silbersalzes d. Stickstoffwasserstoffs. 559.

— Konst. d. Nitrosite 573. — Substanzen, welche die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthalten 647. — Verschiedene Mitteilungen 935.
Angeli (A.) u. Levi (E.), Einw. d. Jods. auf Acetondicarbons. 935.
Ångström (K.) u. Palmaer (W.), Das ultraviolette Spektrum d. Chlors und d. Chlorwasserstoffes 902.
Anovic (B.), Altserbische u. macedonische Weine 955.*
Anschütz (R.) u. Monfort (W.), Bildg. v. Phorons. aus Phoron 27.
Antony (U.) u. Donnini (P.), Mangansulfür 415.
Antony (U.) u. Turi (G.), Einw. von Quecksilberchlorür auf Chlorsilber 1049.
Antuschewitsch (I.), siehe: Sabanejeff (A.).
Araki (F.), β-Oxybutters. 223.
Armstrong (H. E.), Bedingungen für d. chem. Umwandlung 135. — Natur der Depolarisatoren 136. 791.
Armstrong (H. E.) u. Wynne (W. P.), o-p- u. peri-Disulfoderivv. d. Naphtalins 274.
Arnaudon (J. J.) u. Ubaldini, Jatropha Curcas 235.
Arnold (K.), Lanolin und Adeps Lanae 335. — Kurze Anleitung zur qualitativen chem. Analyse [505].
Aronson (H.), Unterss. über Diphtherie u. die immunisierende Substanz d. Blutserums 601.
Arrhenius (S.), Elektrolyse von Alkalisalzen 519.
Arthaud, Best. d. Harns. 1107.
Arthus (M.), Caseïne u. Fibrine 689.
Artini (E.), Krystallformen d. Stephanits v. Sarrabus 723.
v. Asbóth (A.), Analyse der Knollengewächse 162.
Aschan (O.), Bromcamphersäureanhydrid u. Camphers. 370.
Aschoff (K.), siehe: Jannasch (P.).
Asher (L.), Resorption durch die Blutgefäfse 222.
Askenasy (P.) u. Meyer (V.), Jodosoverbb. 866.
Attfield (D. H.), Wahrscheinliche Zerstörung v. Bakterien in verunreinigtem Flufsw. durch Infusorien 457.
Aubel siehe: Van Aubel.
Aubert (A. B.) u. Colby (D. W.), Maultiermilch 769.
Aubry (L.), Neue Thermometerfüllung 674. — Kolorimetrie d. Bieres und der Würze 698.
Aufrecht, Eiweifs im Harn infolge des Geburtsaktes 222. — Zubereitung der Milchnahrung für Säuglinge 1019.
Auger siehe: Béhal (A.).
Auwers (K.) u. Schnell (H.), Camphers. 370.
Aymonier, Unterscheidung v. α- und β-Naphtol 1095.
Ayres (E. F.), Thenarditkrystalle 726.

Baas, Perforierapparat 554.
Bach (A.), Assimilation d. Kohlens. durch chlorophyllhaltige Pflanzen 93. 692. — Spaltung d. Kohlens. durch die Sonnenstrahlen 262.
Bachofen (F.), siehe: Lunge (G.).
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. eines gelben basischen Farbstoffes d. Auramingruppe 311*. — Darst. von Farbstoffen d. Indigoreihe 312*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleïns 704*. — Darst einer α-Naphtylamindisulfos. 704*. — Darst. v. alkylierten m-Amidophenolen 704*.
Baeyer (A.), Konst. d. Benzols 682. — Terpenreihe 864. — Ortsbest. in der Terpenreihe 1093.
Baisch (K.), Kohlehydrate d. vormalen Harns 539.
Baker (H. B.), Einfl. v. Feuchtigkeit auf d. Eintritt chemischer Rk. 137.
Baker (J. L.), siehe: Ling (A. R.).
Bakker (G.), Molekulardruck 904.
Balbino (L.), Phenyläthyldimethylpyrazol 67.
Balbiano (L.) u. Marchetti (G.). Pyrazolverbb. 197.
Balbiano (L.) u. Severini (O.), Säuren d. Pyrazolreihe 66.
Baldracco (G.), siehe: Fileti (M.).
Balke (P.), Xanthinkörper 67.
Bamberger (E.), Valenz d. Pyrrolstickstoffatoms 802.
Bamberger (E.) u. Chattaway (F.), Abbau d. Chrysens 450. — Picen 450.
Bamberger (E.) u. Dieckmannn (W.), Das Tetrahydrür d. Isochinolins 81.
Bamberger (E.) u. de Gruyter (P.), Konst. d. Cyanphenylhydrazine 1004.
Bamberger (E.) u. Lodter (W.), Dihydronaphtalin 448.
Bamberger (E.) und Seeberger (L.), Konst. d. Dicyandiamids 320.
Bamberger (E.) und Sternitzki (H.), Dihydromethylbetol 266.
Bamberger (E.) und Zumbro (E. A.), Dihydromethylketol 265.
Bamberger (M.), Xanthorrhoeaharze 328.
Bancroft (W. D.), Das chem. Potential d. Metalle 963.
Bandalin (J.), siehe: Klimenko (E.).
Barbier (Ch.), Licarhodol 58.
Barbier (Ph.), Konst. d. Licareols 58. — Rechtslicareol 373. — Geraniol 456. — Borneol 1060.
Baroni (G.), Siedemethode v. Beckmann 1045.

Barr (R. L.), Macfarlane (J.), Mills (E. J.) u. Young (S.), Darst. v. Cyaniden 958*.
Bartel (A.), siehe: v. Schröder (J.).
Bartels (L.), Extraktionsapp. 786.
Barthel (G.), Dochtloser Benzinbrenner 129.
Bartolotti (P.), Kamala u. Rottlerin 589.
Baruch (J.), Konst. d. Behenols. 422.
Baskerville (Ch.), Best. d. Phosphors in titanhaltigen Eisenerzen 147.
Bataillon (F.) u. Couvreur (E.), Funktion d. Glykogens bei d. Seidenraupe 100.
Battandier (J. A.), Fumarin in einer Papaveracee 276.
Battelli (A.), Thermische Eigenschaften d. Dämpfe 137. — Zustand der Materie beim kritischen Punkte 467.
Bauch (E.), siehe: Töhl (A.).
Bauer (A.), Adelsdokumente österreichischer Alchemisten [1120].
Bauer (R. W.), Beschaffenheit v. Brunnenwässern im Gebiete des tiefgründigen Geschiebelehms 878. — Rosenboden 878.
Baumann (E.), Oxydation d. beiden Trithioacetaldehyde 798.
Baumann (E.) u. Walter (G.), Verseifbare Sulfone, Sulfosulfinss. u. Sulfinsäurelaktone 27.
Baumann (F.), Käsereifung 284.
Baumert (G.), Lehrbuch d. gerichtlichen Chemie [638].
Bayer & Co., Neue Farbstoffe 1115.
Bayer (A.), Direkte Best. von Kali und Natron 153.
Bayley (W. S.), Aktinolithschiefer 843.
Beach (F. E.), Cuprinitrat im Voltameter 900.
Beadle (C.), Unters. v. Papier auf metallische Teile 300. — Siehe: Cross (C. F.).
du Beaufret, Anw. v. Baryt in d. Zuckerindustrie 1114.
Béchamp (A.), Inulin 31. — Birotation d. Glykose 258.
Beck (R.), Kontakthöfe d. Granite und Syenite 730.
Becke (F.), Chiastolith 239. — Petrographische Studien am Tonalit d. Rieserferner 1027.
Beckenkamp (J.), Krystallographische Unters. einiger org. Substanzen 1001. — Siehe: Claus (A.).
Becker, Allgemeine Beziehungen der Chemie zur Bakteriologie 457. — Siehe: Popp.
Becker (M.), Darst. eines Grundstoffes für Lacke u. Anstriche 552*.
Beckmann (E.), Umlagerung d. Stickstoffbenzylbenzaldoxims 817. — Salicylaldoxim 1092. — Darst. einiger Säurederivv. d. β-Benzylhydroxylamins 1092.
Bedson (P. Ph.), Die in Kohlenstaub „eingeschlossenen" Gase 1010.
Béhal (A.) u. Auger, Einw. v. Malonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 428. — Symmetrische Diketone d. aromatischen Reihe 716.
Béhal (A.) u. Choay (E.), Diphenole u. deren A. im offizinellen Kreosot 616.
Behrend (R.), Elektrometrische Analyse 132.
Behring, Stand der Diphtherieheilungsfrage 331.
Behring u. Boer (O.), Wertbest. d. Diphtherieheilserums 330.
Behring u. Knorr, Natur d. Immunität verleihenden Körper 331.
Beijerinck (M. W.) Butylalkohol. Gärung u. Butylferment [637]. 690.
Beketow (N. N.), Einw. v. Wasserstoff auf wasserfreies Cäsiumoxyd 934.
Bell (A.), siehe: Young (W.).
Belton (W.) u. Davis (G. B.) u. (A. R.), Reinigung v. Leuchtgas 127*.
Bender (A.), siehe: Erdmann (H.).
Benedikt (H.), β-Hydrindon und einige seiner Derivv. 448.
Benedikt (R.) u. Strache (H.), Analyse d. äther. Öle 168.
Benker (F.), Gewinnung v. Ammoniumnitrat aus Natriumnitrat u. Ammoniumsulfat 640*.
Bentivoglio (T.), siehe: Magnanini (G.).
Berend (L. B.), Unters. d. Wollfettes 162.
Berendes (J.), Der angehende Apotheker [310].
Berger (R.), siehe: Möhlau (R.).
Berndt (L.), Derivv. d. Toluylendiaminsulfos. 35.
Bernthsen (A.), m-Amidodialkyl-o-toluidine 44.
Berthelot, Stickstofffixierende Mikroorganismen 87. 1007. — Einige im Mittelalter bekannte Metalllegierungen 1001. — Fixierung d. atmosphärischen Stickstoffs durch Mikroben 1007.
Berthelot u. Matignon, Verbrennungswärme der wichtigsten gasförmigen Kohlenwasserstoffe 252.
Bertin-Sans (H.) und Moitessier (J.), Oxyhämoglobin 96. — Verb. d. Eiweifskörper mit Hämatinen 758. — Verdrängung d. Kohlenoxyds im Carboxyhämoglobin durch Sauerstoff 758.
Bertoni (G.), Ätherifikation durch doppelte Zers. 362.
Bertram (J.) u. Walbaum (H.), Fichtennadelöle 84.
Bertrand (G.), Niaouliöl 57.
Bettink (H. W.), Harn im Trinkw. 548.
Bettink (H. W.) u. Van Embden (F. C.), Schriftverfälschung 549. — Phosphorvergiftung 1104.
Beu (J.), Giftigkeit d. Exspirationsluft 101.
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).

Bewad (J.), Synthese von Mononitroparaffinen 1084.
Beyer (O.), Granitische Einschlüsse in Basalten 242.
Beyerinck, siehe: Beijerinck.
Biedermann (R.), Techn.-chem. Jahrbuch [308].
Biel (J.), Carbolschwefels. 873.
Biesenthal, Nachw. von Piperazin im Harn 624.
Biétrix (A.), Monobromgallussäure 41. — Derivv. d. Gallussäure- u. Dibromgallussäuremethyläthers 715.
Bigelow (W. D.), siehe: Mac Elroy (K. P.).
Biginelli (P.), Ein Isomeres d. Fraxetins 53. 210. — Aldehydureïdderivate des Acetessigesters u. Oxalessigesters 71.
Bigot (C.), Regenerativgasofen 553.
Billeter (O.), Pentasubstituierte Dithiobiurete 475.
Biltz (E.), siehe: Schacht (C.).
Biltz (H.), Sprengstoffe 502. — Aluminiumchloridsynthese 804. — Einw. v. Chloral auf Benzol 804.
Binz (A.), Drehungsvermögen homologer u. isomerer Terpenderivv. 261. — Siehe: Wallach (O.).
Bischler (A.), Synthese v. Pyrazolderivv. 426. — Phenmiazinderivv. 441.
Bischler (A.) und Burkart (E.), Phenmiazinderivv. 267.
Bischler (A.) u. Fireman (G.), Einige α-β-Diphenylindole 267.
Bischler (A.) u. Howell (F. J.), Phenmiazinderivv. 368.
Bischler (A.) u. Napieralski (B.), Neue Isochinolinsynthese 453.
Bischoff (A.) u. Walden (P.), Anilide u. Toluide 264. — Anw. d. dynamischen Hypothese auf Ketonsäurederivv. 359.
v. Bittó (B.), Nachw. einwertig. Alkohole 157. — Chem. Zus. der reifen Paprikaschote 650. — Siehe: Liebermann (L.).
Blake (W. P.), Carborundum 953.
Blafs (E.), Best. v. Flammentemperaturen 251.
Blau (F.), Nikotin 56.
Bleisch (M.), Cholerarotreaktion 92.
Bloch, siehe: Schlagdenhauffen.
Blount (B.), Der Verlust an Zink während d. Glühens von Zinkoxyd 394.
Bloxam (A. G.), Physiologische Wirkg. d. Natriumfluorids 760.
Bloxam (W. P.), Sulfide u. Polysulfide d. Ammoniums 642.
Blümcke (A.), Einiges über labile Gleichgewichtszustände v. Salzlsgg. 189.
Blum, Verarbeitung d. Ammoniakwasser 501.
Blumrich (J.), Minerale vom Kalkberge bei Raspenau 239. — Die sogenannte Sanduhrform d. Augite 243.
Bodenstein (M.), Zers. des Jodwasserstoffgases in d. Hitze 1078.
Bodenstein (M.) und Meyer (V.), Zers. d. Jodwasserstoffgases in d. Hitze 9. 1078.
Bodländer (G.), Kobalthaltiger Eisenspat v. d. Grube Ende im Hartebornthal 881. — Suspensionen 905.
Böhm (A. M.), siehe: von Falkenstein (J. K.).
Boer (O.), siehe: Behring.
Boeris (G.), Einw. von salpetriger Säure auf Anethol 936.
Böttcher, Kleefütterung 123.
Böttinger (C.), Lags. 967.
Bogdan, Ein krystallisiertes basisches Kupferseleniat und eine analoge Kobaltverb. 418.
Bogdanoff (S.), Verhalten d. keimenden Samen 376.
Bogomolow (T.), Best. d. Urobilins im Harn 158.
Bogorodski (A. J.), Hydratformen des Chlor- und Bromnatriums 910.
Bohland (K.), Respiratorischer Gaswechsel bei verschiedenen Formen d. Anämie 601.
Bókai (A.), Formanilid 102.
Bokorny (Th.), Die nicht organisierten aktiven Proteïnstoffe 656. — Physiolog. Wrkg. d. tellurigen Säure 1097.
Boltzmann (L.), Energien d. fortschreitenden u. inneren Bewegung der Gasmoleküle 411.
Bondzýnski (S.), Best. d. freien Salzs. im Magensaft 144. — Kadmiumspiegel bei d. Unters. d. Harns auf Quecksilber 156.
Bonnet (A.), Eigenschaften d. Bleioxyde 1115.
Bonney und Mac Mahon, Krystalline Gesteine 842.
Borchers (W.), Eine neue Dynamomaschine 345. — Muffelofen 346. — Reduktion v. Metalloxyden 470. — Elektrolytische Verarbeitung von Erzen und Hüttenprodd. 549. — Elektrolytische Darst. d. Alkali- u. Erdalkalimetalle 627.
Borg (F.), siehe: Villiers (A.).
Borgmann (A.), Die niederländischen Hochmoore 119.
Borisowsky (W. L.), Einw. d. Kohlensäure-Imprägnation auf Milch 1108.
Borntträger (A.), Best. d. Kupfers 775. — Polarimetrische Unters. v. Mosten u. Süfsweinen 1033.
Borntträger (H.), Künstl. Silikate 254. — Eine weitere Anw. d. Wasserglases 303.
Boseley (L. K.), siehe: Richmond (H. D.).
Bossel (F.), siehe: Gräbe (C.).
Boubnoff (S.), Beleuchtungsfrage 661.
Bouchardat (G.), Einw. v. Essigsäureanhydrid auf Linalol 212. — Spiköl 456.
Bouchardat (G.) u. Oliviero, Eukalyptusöl 280.

le Boulenger (P.), siehe: Brochet (A.).
Bourget, Salacetol 614.
Bourquelot (E.), Inulase und indirekte Gärung d. Inulins 32. — Das Inulin v. Atractylis 475. — Emulsinähnliches Ferment in d. Pilzen 825.
Bouveault (L.), Hydrocamphen 49. — Das angebliche Hydrazon des Cyanacetons 70. — Schnelle Verseifung der Nitrile 70. — Darst. d. Triphenylacetonitrils u. des Triphenylcarbinols 70. — Konst. d. dimolekularen Säurecyanide 424.
Bowden (H.), Reinheit von Lithiumsalzen 794.
v. Boyen (E.), Ceresinfabrikation 397. 636. 1011. 1036.
Bracci (F.), Bessere Anw. d. Olivenschalen 123.
Braconier (C.), Reinigung von kohlensaurem Kalk 896*.
Bräutigam (W.) u. Edelmann, Nachw. v. Pferdefleisch 889.
Brand (J.), Borsäuregehalt d. Bieres 179. — Scheinbare Salicylsäurereaktion der Karamelfarbmalze 698.
Brandenburg (H.), Abnorme elektromotorische Kräfte d. Quecksilbers 133.
Brandl (J.), Resorption und Sekretion im Magen 590.
Brauns (R.), Verh. d. Titans. gg. Phosphorsalz vor dem Lötrohr 888.
Bredig (G.), Dissociation d. W. 467. — Molekulargewicht d. Schwefels. 908.
Breinl (F.) u. Karrer (H.), Bleichen v. Baumwollgarnen in Kötzern oder Spulen 928*.
Briant (L.) u. Meacham (C. S.), Hopfen 179.
Brieger (L.) und Cohn (G.), Tetanusgift 828.
Bridge (J. L.), Äther d. Chinonoxims 970.
Brochet (A.), Direkte Verb. d. Äthylenwasserstoffe mit d. aromatischen Kohlenwasserstoffen 429. 681.
Brochet (A.) und le Boulenger (P.), Kondensation v. Alkoholen d. Fettreihe mit aromatischen KW-stoffen 429.
Brockhaus, Konversationslexikon [310]. [503].
Brod (J.), Eiweifsverdauung 1065.
Broocks (W.), Assimilation einiger Kulturpflanzen 95.
Brooke, Simpson u. Spiller u. Green (A. G.), Blaue und bläulichgrüne Farbstoffe 959*. — Fabrikation v. Azofarbstoffen 703*.
Brouardel (P.) und Ogier (J.), Le laboratoire de Toxicologie [309].
Brousse u. Gay, Quecksilbergallate 532.
Brown (D.), Zers. v. Chloroform 332. — Zers. von alkoholhaltigem Chloroform 1067.
Brown (W. G.), siehe: Campell (H. D.).
Browne (A. B.), Fabrikation v. Bleiweifs 958*.
Browning (Ph. E.), Trennung d. Kupfers vom Kadmium 985.
Brühl (J. W.), Die Ester d. Camphers. 51. — Eigenschaften u. Konst. d. Hydroxylamins 1079.
Brullé (R.), Analyse d. Butter 161.
Brunck (O.), Ozonbildung bei hohen Temperaturen 522.
Bruttini (A.), Wrkg. d. Elektrizität auf d. Keimung u. d. Entwicklung d. Pflanzen 536.
de Bruyn (C. A. L.), Spermacetöl 1038.
Bucherer (A. H.), Aluminiumverfahren der Ggw. 845. — Anw. elektrischer Wärme zur Konzentration der Schwefelsäure 1112.
Buchka (K.), Lehrbuch d. analytischen Chemie [507].
Buchner (G.), Merkantilisches Drogen- und Chemikalien-Wörterbuch [309]. — Kolloidale Modifikation d. Bariumsulfats 319. — Wachsunters. 395. — Rektifizierter Holzessig 739. — Quecksilberoxycyanid 749. — Dampfkesselkorrosionen 952.
Buchner (H.), Experimentelle Grundlage d. Blutserumtherapie 331. — Einfluss d. Neutralsalze auf Serumalexine, Enzyme, Toxalbumine, Blutkörperchen und Milzbrandsporen 544. 660. — Bakterienfeindliche Wirkgg. des Blutserums 660. — Einfl. d. Lichtes auf Bakterien u. Selbstreinigung d. Flüsse 661. — Bakteriengifte und Gegengifte 760.
Bülow (K.), Einw. von Säureamiden auf Benzaldehyd 808.
Bütschli (O.), Der feinere Bau d. Stärkekörner 529.
Büttgenbach (F.), Steinkohlen der Erde 389.
Büttner (B.), siehe: Claus (A.).
Bugarszky (S.), Chem. Gleichgewichtszustände 317. 980. — Siehe: Liebermann (L.).
Buisine (A.) und (P.), Fabrikation von Aluminiumsulfat 173. — Fabrikation d. Farbholzextrakte 180. — Anw. d. Ferrisulfats als Desinfektionsmittel 284.
Bull (J. C.), Raffination von Kupfer 701*.
Bult (H. J.), siehe: Rideal (S.).
Bunte (H.), Carburation des Leuchtgases 636.
Burkart (E.), siehe: Bischler (A.).
Burls (F. B.), siehe: Meldola (R.).
Burls (F. B.), Evans (R. E.) u. Desch (C. H.), Bildg. v. Cyanwasserstoff durch die Einw. von Salpeters. auf Zucker etc. 645.
Burri (R.), siehe: Stutzer (A.).
Busch (M.), Stickstoffkohlenstoffringe 578.

Busse (M.), Derivv. der Toluylendiamincarbons. 36.
Busz (K.), Leucitphonolithe 884.

Cahn (A.), Peptone als Nahrungsmittel 461.
Calmette, Chinesische Hefe 86.
Calvert (J.), Darst. v. Morphinsulfat 754.
Camerer (W.), Harnstoffbest. 167. — Harnsäurebest. 167. — Stoffwechselverss. an einem Mädchen 222. — Stoffwechselverss. an meinen Kindern 593.
Campbell (E. D.) u. Trowbridge (P. F.), Höhere Oxyde d. Nickels 748.
Campell (H. D.) und Brown (W. G.), Mesozoische Eruptivgesteine v. Virginia 1030.
Cannepin u. Van Eijk, Bestimmung d. Morphins im Opium 299.
Cannizzaro (S.), Konst. der santonigen Säure 973.
Cantoni (L.), Analyse d. Düngemittel 595.
Capstick (J. W.), Spez. Wärmen der Paraffine und ihre Monohalogenderivate 520.
Carassino (G.), Darst. von Platten oder Elektroden für Sekundärbatterien 958*.
Carcano (L.), Extraktionsapp. 129.
Carles (P.), Das Eisen in d. Weinen 630.
Carnot (A.), Best d. Phosphors in Eisen und Stahl 147. — Best. d. Phosphors in den Ackererden 147. — Best d. Mangans 156. — Unters. d. Manganoxyde durch Wasserstoffsuperoxyd 191. 712. — Oxydimetrische Best. des Mangans 292. — Fällung d. Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd u. NH_3 596. — Best. d. Phosphorsäure 734.
Carr (F. H.), siehe: Dunstan (W. R.).
Carr (O.), Die vorherrschende organische Säure im Saft d. Zuckerhirse 499.
Carrara (G), Einfl. d. Halogene auf d. optischen Wert d. doppelten Bindungen 134. 557. — Polymeres Thiophosgen 199. 569.
Carrière (J.), Berzelius und Liebig [310].
Carswell (Th. R.), Einw. von Jod auf Phenole etc. 1051. 1088.
Carter (O. C. S.), Artesische Brunnen 1017.
Cassal (Ch. E.), Bakteriologische Prüfung d. W. 1007.
Cassella (L.) u. Co., Darst. v. beizenfärbenden Diazofarbstoffen aus Diamidosalicyls. 311*. 782*. — Darst. naphtalinhaltiger Thioninfarbstoffe 248*. — Erzeugung v. braunen, violetten u. schwarzen Farbstoffen auf der Faser 248*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfos. 511*. — Darst. v. Parafuchsin u. Homologen 511*. — Darst. v. δ-Amidonaphtol aus δ-Amidonaphtalinsulfosäure 782*. — Darst. von $\alpha_1\alpha_2$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 959*. — Darst. v. $\alpha_1\alpha_4$-Diamidonaphtalin-α-sulfos. 959*. — Umwandlung der Azofarbstoffe in die entsprechenden Farbstoffe aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 960*. — Umwandlung v. Azofarbstoffen aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfos. in d. entsprechenden Farbstoffe aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 960*. — Darst. v. Di- und Polyazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure 989*. — Darst. basischer, säureechter Azofarbstoffe aus Diazobenzyldialkylaminen 1040*.
Castel (P.), Chlorose d. Reben 618.
Castner (H. Y.), Verbessertes Bleichmittel 959*.
Causse, Einw. von Aldehyden auf polyvalente Phenole 1002.
Causse (H.), Wismutsubgallat 432. 682.
Cavazzani (E.), Diastatische Wrkg. der Bakterien 217.
Cazeneuve (P.), Metallverbb. d. Gallanilids 433.
Cerkez (S. G.), Rotationsvermögen der Chinins. 373.
Chabrié (C.), Giftigkeit einer Substanz 102. — Verschiedene Giftigkeit stereoisomerer Verbb. 103. — Giftigkeit der stereoisomeren Weinss. 329.
Chamberland (Ch.) u. Fernbach (E.), Desinfektion d. Wohnräume 606.
de Chambrier (P.), Angebliche Bildg. v. o-Kresol aus p-Homosalicyls. 260.
Chancel (F.), Tripropylbetaïn 29. — Dipropylamidoessigs. 30.
Chapman (A. C.), Das äther. Öl d. Hopfens 650.
Chapman (L.), Darst. v. Sauerstoff und Stickstoff 958*.
Charpy (C.), Unterss. über Salzlagg. 139.
Charpy (G.), Einfl. d. Glühtemperatur auf d. mechanischen Eigenschaften und die Struktur des Messings 176.
Chassevant (A.), Neue Doppelchloride 642.
Chattaway (F. D.), Phenylnaphtaline 972. — Siehe: Bamberger (E.).
Chavannes, siehe: Guye (Th. A.).
Chelussi (I.), Gesteine des Valle Chislamberto in Piemont 885.
Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Darst. v. Piperazin 128*. 856*. — Darst. v. aromatischen Piperazindisulfoderivv. 855*.
Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cie., Darst. von Laktylderivv. d. Methylanilins 855*.
Chemische Fabrik Grünau-Landshoff & Meyer, Rückverwandlung der bei der Darst. v. Aminbasen abfallenden Eisenrückstände 896*. — Siehe: Lifschütz (I.).
Choay (E.), siehe: Béhal (A.).

Choostek (F.), Säureintoxikation 330.
Christensen (O. T.), Rkk. mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen 348.
v. Chrustschoff (K.), Eine künstl. Darst. d. Zirkons auf nassem Wege 880.
Church (A. H.), Turacin 879.
Ciamician (G.) und Silber (P.), Paracotin 939.
Ciamician (G.) und Zanetti (C. M.), Basische Eigenschaften d. Pyrrole 425.
Claisen (L.), Berichtigung 49. — Benzoylierung des Benzoylacetons 433. — 1,3-Diketone 1052.
Claisen (L.) u. Smith (A.), Einw. von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze des Acetylacetons u. d. Benzoylacetons 1053.
Claisen (L.) u. Zedel (W.), Einw. des Chlorkohlensäureäthers auf d. Alkalisalze d. Acetylacetons 1052.
Clark (J.), Nachw. v. Arsen in alkal. Legg. 148. – Verbesserungen in Reinsch's Verf. 148. — Natriumsuperoxyd als analytisches Reagens 731.
Clarke (F. W.), Lithionglimmer 770.
Classen (A.), Trennung d. Kupfers von Wismut 496. — Quantitative Analyse durch Elektrolyse 1032.
Classen (A.) u. Zahorski (B.), Einw. v. fl. Chlor auf Metallchloride 22.
Claus (A.), Gemischte fettaromatische Ketone 42. — Papaverinäthylbromid 55. — Doch noch einmal Hantzsch 442. — Chinolin u. seine Derivv. 576. — p-Chlor-o-toluidin 683. — Alkyl- und Alkylenderivv. substituierter Cinchoninss. 684.
Claus (A.) u. Beckenkamp (J.), Phenylakridin 684.
Claus (A.) u. Büttner (B.), Alkylderivv. d. α-Phenylcinchonins. 685.
Claus (A.) u. Grau (P.), Jodchinoline 577.
Claus (A.) u. Howitz (H.), Oxychinoline 52. — o-Bromchinolin 577.
Claus (A.) und Junghanns (K.), ana-Chlorchinolin 866.
Claus (A.) u. Kayser (R.), m-Chlorchinolin 920.
Claus (A.) und Massau (C.), m-Nitrochinolin u. seine Derivv. 578.
Claus (A.) und Pychlau (E.), γ-Bromnikotins. 55.
Claus (A.) und Schöller (M.), o-Chlorchinolin 576.
Claus (A.) und Stohr (F.), Alkylderivv. d. Chinins. 684.
Claus (A.) u. Vis (G. N.), o-Nitro-ana-Bromchinolin 866.
Clement (A. A.), siehe: Noyes (A. A.).
de Clermont (Ph.), Oxydation d. Nickelsulfids 415.
Ceve (P. T.), Nitrochlorsulfoss. d. Naphtalins 919.
Clowes (F.), Sandstein v. Nottingham 981. — Siehe: Redwood (B.).
Cluss (A.), Reinzuchthefe 1009.
Cochran (C. B.), Milch, Magermilch und Molke 1019.
Cohn (G.), Kondensationsprodd. einbas. Säuren mit Resorcin 807. 1089. — Siehe: Brieger (L.) — Siehe: Ehrlich (P.).
Cohn (R.), Ein in d. tierischen Geweben sich vollziehender Reduktionsprozefs 542. — Verh. einiger Pyridin- u. Naphtalinderivv. im tierischen Stoffwechsel 543.
Colby (D. W.), siehe: Aubert (A. B.).
Cole (G. A. J.), Tutenmergelstruktur 236.
Collie (J. N.), Darst. eines Fluoresceïns aus Camphersäureanhydrid 260. 432.
Combes (A.), Darst.v.Amidochinolinen 52.
Conrad, Neue Fixiermittel 1035.
Conwentz (H.), Baltische Bernsteinbäume 728.
Cook (M. W.) u. Hills (J. L.), Abnorme Milch 110.
Cooper (C. F.), siehe: Hermite (C.).
Cosineru (C.), Darst. einer in W. nicht löslichen Masse zu Anstrichen 1014*.
Courmont, Tetanusbacillus 827.
Cousin (H.), Einw. v. Schwefelsäure auf Brenzkatechin u. Homobrenzkatechin 431.
Couvreur (E.), siehe: Bataillon (E.).
Cowens (C. R.), Brennen von Kalkstein 126*.
Cowper-Coles (S. O.), siehe: The London Metallurgical Comp. Lim.
Cremer (M.), Phloridzindiabetes bei dem Frosche 224. — Verh. einiger Zuckerarten im tierischen Organismus 693.
Cremer (M.) u. Ritter (A.), Phloridzinverss. am Karenzkaninchen 224.
Crismer (L.), Darst. v. Wasserstoffsuperoxyd 11.
Crobaugh (F. L.), Best. d. Phosphors in Kohle u. Koks 147. — Kadmiumchlorid als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff 337.
Crook (W. G.), Nachw. von Baumwollsamenöl in Schmalz 895.
Cross (C. F.), Bevan (E. J.) u. Beadle (C.), Cellulosethiocarbonate 32. — Thioderivv. d. Cellulose 32. — Neue Cellulosederivv. u. deren industrielle Anwendungen 319. — Nitrierung v. Cellulose 702*. — Auflösen v. Cellulose 703*.
Cundall (J. T.), siehe: Mac Leod (H.).
Curci (A.), Einw. d. Pilokarpins auf den Organismus 659. — Einw. d. Mesitylens auf den Organismus 660.
Currie (S. Ch. C.), Darst. unl. Metallchloride mittels Elektrolyse 509*.
Curtius (Th.), Azoimid 201. — Hippurylphenylbuzylen 201.
Cushman (A. R.), Trennung von Quecksilber etc. aus d. Gemisch ihrer Sulfide 775.
Cushny (A. R.), Alkaloide d. Gelsemium sempervirens 275.

Cutten (E. B.), App. zur Elektrolyse wss. Kochsalzlsgg. 672*.
Czapek (F.) u. Weil (J.), Wrkg. des Selens u. Tellurs auf d. tierischen Organismus 1098.
Czerny (F.). siehe: Krischker (K.).

Dafert (F. W.), Relatorio annal do Instituto Agronomico do Estado de São Paulo [503].
Dahl & Co., Darst. v. α_1-Amido-β_2-naphtol-β_2-sulfos. 248*. — Darst. v. p-Äthoxyacetylamidochinolin 408*. — Darstellung wasserlöslicher Induline 782*. — Darst. v. β_2-Amido-α_1-naphtol α_2-sulfos. 960*.
Dahmen (M.), Kreolin u. Lysol 338. — Pearson 874.
Damour (A.), Unterss. d. Chloromelanits 1024.
Danilewsky (A. J.), Teer zu Desinfektionszwecken 605.
Dapper (G.), Harnsäureausscheidung 463. — Siehe: v. Noorden.
Daubrée (A.), Petroleumschichten von Pechelbronn 981.
Daubrée (A.) und Meunier (St.), Gediegen Eisen v. Beresowsk 840.
David (J.), Behandlung reicher, silberhaltiger Blende 958*.
Davids, siehe: Rubner (M.).
Davis (F.), Papaïn 825.
Davis (G. E.) u. (A. R.), siehe: Belton (W.).
Decev (Th.), Oxalylverbb. 437.
Deeley (R. M.), Darst. des periodischen Gesetzes 315.
Dehérain (P. P.), Nitrifikation in der Ackererde 119. — Der ungleichmäfsige Widerstand d. Kulturpflanzen gegen die Trockenheit 617.
Dehlinger (C.) Viehlose Gründüngungswirtschaft auf schweren Boden 383.
v. Dehn (N.), Wert verschiedener phosphorsäurehaltiger Düngemittel 617.
Delaye (L.), Mikroskopische Prüfung v. Mehl 297. 599.
Deltour (E.), Bors. in Naturprodd. 113.
Demarçay (E.), Einheitlichkeit d. Samariums 355.
Demoussy und Dumont, Wassergehalt d. Ackererde nach längerer Trockenheit 117.
Dengler (L.), siehe: Engler (C.).
Dennstedt (M.), Herrn Stöhr zur Erwiderung 441.
Denozza (M.), Isocugenolglykols. u. Eugenolzimmts. 442.
Desch (C. H.), siehe: Burls (F. B.).
Des Cloizeaux (A.) und Lacroix (A.), Phenakit v. St. Christophe 979.
Deszáthy (A.), Löslichkeitsbest. v. buttersaurem Barium u. Calcium 194.
Deutsch, siehe: Sternberg.
Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt, Darst. v. Ferricyansalzen 406*.
Deventer, siehe: Van Deventer.
Dewar, siehe: Liveing.
Dick (A.), Geikielith 237.
Dicke (H.), Wassergas u. dessen Anwendung 1037.
Dickson (C.), siehe: Stone (W. E.).
Dieck (H. L.), siehe: Smith (E. F.).
Dieckmann (W.), siehe: Bamberger (E.).
Diehl (A.), Trichter 418.
Dieterich (E.), Anilintinten vom textilchem. Standpunkte 304. — Jodadditionsmethode 1034. — Acidum oleinicum crudum 1034. — Terpentine u. Harze 1035. Wert d. Dialyse bei d. Beurteilung des Honigs 1035.
Diller (J. S.), Dumortierit v. Harlem 725.
Dissard (A.), Einfl. d. Umgebung auf d. Atmung d. Frosches 97.
Ditte (A.), Galvanisches Element mit Kadmium- und Ammoniaksalzen 5. — Leclanché-Element 5. — Zers. d. alkal. Aluminate durch Thonerde u. CO_2. — Industrielle Darst. d. Al 911. — Zers. v. Kalium(u. Natriumstannat 965.
v. Divis (J. V.), Baroskop 313.
Dixon (A. E.), Einw. von Thioharnstoff auf einige Haloidderivv. v. Fettss. 33.
Dixon (H. B.), Zers. der Gasgemische durch d. Stofs 1076.
v. Dobeneck (A.), Adsorptionsvermögen u. Hygroskopizität d. Bodenkonstituenten 117.
Dölter (C. O.), Allgemeine chem. Mineralogie [402].
Dömens (A.), Keimgehalt ausschankreifer Biere 303.
Dollfus (W.), Hydrozimmtaldoxim 816.
Donald, Neuere Vorkk. v. Platin 387.
Donnini (P.), siehe: Antony (U.).
Doolittle (S. O.), Das Torsionsviskosimeter 516.
Dorp, siehe: Van Dorp.
Dott (D. B.), Lithiumnitrat 794. — Best. d. Wrkg. d. Diastase auf Stärke 825.
Dräer (A.), Desinfektionswert d. Carbolkalkes 869.
Dreaper (W. P.), Best. v. Gerb- und Gallus. 168.
Dreser (H.), Pharmakologie des Quecksilbers 1098.
Dreyfus, Rasche Fortschritte d. Aluminiumfabrikation 341.
Dreyfus (C.), Darst. v. Ferro- u. Ferrisulfat 958*.
Dreyfufs (I.), Cellulose in Bacillen, Schimmel- u. anderen Pilzen 941.
Drofsbach (G. P.), Bakteriologische Wasseruntersuchung 940.
Dryfoos (L. A.), siehe: Mason (A. T.).

Duclaux (E.), Das Altern d. Weine 957.
Dudley (W. L.), Einw. v. gasförmigem Chlorwasserstoff und Sauerstoff auf die Platinmetalle 749. — Elektrolytische Abscheidung d. Iridiums 846.
Dumont, siehe: Demoussy.
Dunker (H. C. J.), Die physikalische Prüfung d. Desinfektion mit Wasserdampf 107.
Dunker (W. R.) u. Carr (F. H.), Akonitalkaloide 586.
Dunstan (W. R.) u. Jowett (H. A. D.), Akonitalkaloide 587.
Duparc (L.) u. Ritter (E.), Die kryst. Gesteine v. Beaufort u. Cevins 980.
Dupré (F. W.), Gewinnung v. Kaliumsulfat oder Kaliumnatriumsulfat aus Salzlsgg. 509*.
Durand (L.), Huguenin & Co., Darst. v. neuen Basen durch Kondensation von Benzidin oder Diamidodiphenoläther mit Formaldehyd 511*. — Darst. eines bas. Farbstoffes aus Gallocyanin 783*.
Duyk, Darst. d. metantimonsauren Kalis 254.
Dvorkovitch (P.), Vergasung v. Kohle u. v. fl. Kohlenwasserstoffen 183.
Dyer (B.) u. Gilbard (J. F. H.), Ingwer 606.
Dzierzgowski (S. K.), Lanolinbest. 161. — Synthese einiger Ester u. Ketone aus Phenolen 475. — Chloracetobrenzkatechin u. Chloracetophenon 861.

Eakins (L. G.), Meteorstein v. Hamblen 981.
Easterfield (T. H.), siehe: Sell (W. J.).
Eberhardt, siehe: Alt.
Ebersbach (F. B.), Affinitätsgrößen aromatischer Amidosulfoss. 189.
Ebert (H.), Dissociationswärme 931.
Ebstein, Diabetikerbrot 104.
Eckel (R.), siehe: Töhl (A.).
Eckenroth (H.), Derivv. d. Salols u. d. Naphtosalole 951.
Eckenroth (H.) u. Kock (K.), Quantitative Best. d. Acetons und d. Salicyls. im Salacetol 891. — Unters. d. Salacetols 988.
Eckenroth (H.) u. Wolf (M.), Phenyl-α- u. β-naphtylester d. Salicyls. 275.
Edelmann, siehe: Bräutigam (W.).
Eder (J. M.), Jahrbuch für Photographie [404].
Edler, Düngungsvers. mit Kartoffeln 877.
Ehrenberg (A.), Das äther. Öl d. Wurzel v. Aspidium filix mas 279.
Ehrlich (P.) und Cohn (G.), Einw. von Säurechloriden auf Nitrosodimethylanilin 436.
Ehrmann (E.), Fortschritte in d. Industrie d. Farbstoffe 179. 631.
Eijk, siehe: Van Eijk.
Eijkman (C.). Stoffwechsel d. Tropenbewohner 659. — Refraktometrische Unters. 900.
Eijkman (J. F.), Tropinformel 275.
Einhorn (A.), Darst. v. Farbstoffen aus Cinchonidin und alkyliertem Amidobenzhydrol 783*.
Einhorn (A.) u. Fischer (L.), Dihydroxytropidin 754.
Einhorn (A.) und Friedländer (A.), Nor-Rechts-Ecgonin 328.
Einhorn (A.) u. Gilbody (A. W.), Einw. v. Chloral auf Messeler Pyridinbasen 371.
Einhorn (A.) und de Norwall (F. K.), Amide d. Ecgonine 56.
Einhorn (A.) u. Willstätter (R.), Hydrierte p-Toluylss. 750.
Eisenlohr (L.) u. Pfeiffer (L.), Typhusmorbidität 766.
Elbs (K.), Darst. v. überschwefelsaurem Ammonium 560. — Nitrohydrochinon 578.
Elion (H.), Züchtung v. Askosporen auf Thonwürfeln 283.
Elsässer (E.), siehe: Gaess (F.).
Elten (M.), siehe: Seubert (K.).
v. Embden (F. C. E.), siehe: Bettink (H. W.).
Embden (H.), Alkaptonurie 947. — Siehe: Van Embden.
Emich (F.), Zinn u. sein Oxyd 561.
Emmerich (R.) u. Lang (C.), Vertikalanemograph 694.
Emmerich (R.) u. Tsuboi (I.), Mikrobicide Wrkg. d. Blutserums 221. — Cholera asiatica, eine Nitritvergiftung 332. — Deutung d. Choleratodes als Nitritvergiftung 765.
Emmons (H.), Hebung der Insel Palmarola 728.
Endemann (H.), Saures Calciumsulfat 190.
Engel (K.), Fällung v. Chloriden durch Salzs. u. der Gefrierpunktserniedrigung 1043.
Engler (C.) u. Dengler (L.), Kondensationen d. Acetophenons 261.
Engler (C.) u. Löw (E.), Verh. organ. Säuren u. Ester bei höherer Temperatur 260.
Engler (C.) u. Singer (L.), Druckdestillat d. Fischthrans 300.
Engler (C.) u. Steude (M.), Verh. der Trichloressigsäure bei hoher Temperatur 257.
Enklaar (J. E.), Reduzierende Prozesse im Boden 617.
Eisenlohr (J.), siehe: Wolff (E.).
Ephraim (J.), Einw. v. Phenylhydrazin auf Laktone 264. — Kyanidine 815. — Amidoderivv. d. Chinolins 820.
Erdmann (H.), Scheidung u. Konst. der isomeren Naphtalinverbb. 205. — Sulfurierung d. α-Naphtylamins 207. —

Verh. v. naphtionsaurem Kalium oder Natrium bei hoher Temperatur 208. — Epidichlornaphtalin, Katadichlornaphtalin und Metadichlornaphtalin 268. — Synopsis d. Naphtylaminmonosulfoss. 269. — Oxydation d. Chlf. 795. — Darst. d. Kaliumcyanats 1051. — Darst. und Eigenschaften d. Kaliumcyanats 1088.
Erdmann (H.) und Bender (A.), Chem. Präparatenkunde [403].
Erdmann (H.) u. Henke (F.), Derivv. d. 3-Aceto-1-naphtols 271.
Erdmann (H.) und Schwechten (E.), Synthetische trisubstituierte Naphtalinderivv. 271.
Erdmann (H.) u. Süvern (C.), Die isomeren Monosulfoss. d. α-Nitronaphtalins 208. — Verbb. d. substituierten Naphtalinsulfoss. mit org. Basen 272. — Perinitronaphtalinsulfins. 273.
Erdmenger (L.), Fortschritte in der Cementfabrikation 954.
Erismann (F.), Bedeutung d. Raumwinkels zur Beurteilnng der Helligkeit in Schulzimmern 662.
Erlenmeyer, jun. (E.), Trennung des Zimmtsäuredibromids iu optisch-aktive Komponenten 369.
Ernst (O.), Neuer Hahn für Vakuumexsikkatoren 518.
Ernst (R.), Verbrennung v. Kohle in der Luft 469.
Etard (A.), Einw. v. Zinkchlorid auf Chlorcampher 49. — Sättigung d. Stickstoffatome d. Nikotins 372. — Benzoylnikotin 532.
Evans (R. E.), siehe: Burls (F. B.).
Ewald, Dulcin 101. 875.
Ewald (C. A.), Ein Wort zu C. v. Noorden's vorstehenden Bemerkungen 398.
Eykman, siehe: Eijkman.

Fabris (G.), siehe: Villavecchia (V.).
Faggioli (F.), siehe: Mosso (U.).
Fahlberg (C.), Saccharin 864.
Fahlberg, List & Co., Saccharin [404].
Fahrion (W.), Thrane 26. — Fettunters. 159. — Jodadditionsmethode 498. — Oxydation d. fetten Öle 1037.
Fairley (T.), Best. v. Chlor in W. 888.
Fajans (A.), Anw. d. Petroleums in der Gasanalyse 545.
Falck (E.), Bleihaltige Bierglasdeckel 492.
v. Falkenstein (J. K.) u. Böhm (A. M.), Darst. v. amorpher Cellulose 1015*.
Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Darst. v. 1.8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure 312*. — Darst. v. stickstoffhaltigen Farbstoffen der Alizarinreihe 344*. — Darst. v. Farbstoffen durch Kondensation v. Oxazinen mit alkylierten Amidobenzhydrolen 344*. — Darst. v. Farbstoffen aus Alizarinbordeaux u. seinen Analogen 344*. — Darst. v. Farbstoffen d. Alizarincyaninreihe 404*. — Darst. von alkylsubstituierten alkaliechten Farbstoffsulfosäuren der Triphenylmethanreihe 405*. 1039*. — Darst. blauer, direkt färbender Disazofarbstoffe aus Diamidodiphenoläthern 405*. — Darst. v. Alizarincyaninen und deren Chinonen aus Oxychrysazin 405*. — Darst. v. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfos. aus d. $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 507*. — Erzeugung v. Tris- u. Tetrazofarbstoffen auf d. Faser 510*. — Reinigung v. Rohanthracen u. Rohanthrachinon 512*. — Erzeugung von Disazofarbstoffen auf d. Faser 512*. 991*. — Darst. basischer Disulfidverbindungen (Thiurete) 550*. — Darst. neuer Alizarinfarbstoffe 551*. — Darst. v. Salicylsäureacetylamidophenylester 600*. — Darst. v. Baumwolle direkt färbenden, sekundären Disazofarbstoffen 744*. — Darst. v. violetten Säurefarbstoffen d. Triphenylmethanreihe 744*. — Darst. von $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtol-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure 780*. — Darst. v. Kresotinsäureacetylamidophenylestern 855*. — Darst. von Phenoläthern mittels Aluminiumchlorids 855*. — Darst. v. $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfosäure 991*. — Darst. v. hydroxylreichen Farbstoffen d. Alizarinreihe 991*. 1014*. — Darst. von Sulfoss. des Methylbenzyl-, Äthylbenzyl- u. Dibenzylanilins 991*. — Darst. v. Sulfoss. d. Tetraalkyldiamidodiphenylmethane 991*. — Darst. v. Farbstoffen d. Rosanilinreihe 992*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Klasse d. Alizarincyanine 992*. — Darst. von Farbstoffen aus d. Klasse d. Alizarincyanine, bezw. Oxyanthradichinone 992*. — Darst. beizenfärbender Farbstoffe aus Anthradichinonen u. Phenolen 1014*. — Darst. v. Naphtalinpolysulfosäuren 1014*. — Darst. v. Phenylnaphtylaminsulfosäuren 1014*. — Darst. alkaliechter Azofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin 1040*.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Darst. v. 1-p-Äthoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon 128*. — Darst. einer neuen Dioxynaphtalindisulfos. 405*. — Darst. v. Monoazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin 405*. — Darst. von Baumwolle direkt färbenden Disazofarbstoffen aus m-p-Diamidophenylbenzimidazol 406*. — Darst. von Amidophenoläthern 407*. — Darst. von Thiosalicyls. u. o-Sulfobenzoës. 408*. — Darst. v. Dihydro-p-äthoxyantipyrin 408*. — Darst. v. Homologen des Isochinolins 464*. — Darst. v. Tropin 464*. — Darst. v. Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd 551*. — Darst. eines blauen Farbstoffes durch Kondensation von β-Amidoalizarin mit

Formaldehyd 551*. — Darst. v. p-Äthoxyantipyrin 246*. — Darst. v. Jodosobenzoës. 246*. 600*. — Darst. von Azofarbstoffen aus einer neuen Dioxynaphtalindisulfos. 780*. — Darst. roter bis violetter basischer Phenazinfarbstoffe 780*. — Darst. eines Säurefarbstoffes d. Malachitgrünreihe 781*. — Darst. v. o-Amidoditolylamin 781*. — Darst. eines Naphtoltrisulfosäuremonamids 781*. — Darst. d. m-Diamidodiphens. u. d. Diphenylindicarbons. 781*. — Darst. v. 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon 824*. — Darst. v. Diäthoxydiamidodiphenylmethan 991*. — Darst. d. α-Chinolinverbb. d. Anthra- u. Flavopurpurins 1016*. — Darst des α-Nitroanthra- u. Flavopurpurins 1039*. — Darst. v. m-Cyantetramethyldiamidotriphenylcarbinol 1040*.

Farchy (J. M.) und Tafel (J.), Isomere Diamidobernsteinss. 799.

Faure (C. A.), Darst. von Chlor u. Ätzalkalien 896*.

Fauvet (Ch.), siehe: Freund (M.).

Favrel (G.), Maſsanalytische Best. der Pyrophosphors. 289. — Maſsanalytische Best. der Alkalien in den Alkaliarseniten 291.

Fayel, Wert d. gekochten Milch 663.

Fenton (H. J. H.), Oxydation v. Weins. in Ggw. v. Eisen 25.

Féré (Ch.), Herbert (L.) u. Peyrot (F.), Anhäufung v. Bromstrontium 97.

Fernbach (E.), siehe: Chamberland (Ch.).

de Ferranti (S. Z.) und Noad (J. R.), Fabrikation v. Bleiweiſs u. Chromfarben 126*. 640*.

Ferratini (A.), Verwandlung d. Indole in Chinoline 443.

Ferreira da Silva (S. J.), Eserin 624.

Fessenden (R. A.), Gesetz u. Natur der Kohäsion 1043.

Field (W. D.), Pyroxylin 502.

Fileti (M.), Oxydation und Derivate der Erukas. 422. — Oxybehens. 915.

Fileti (M.) u. Baldracco (G.), Homoterephtals. 41.

Fileti (M.) u. Ponzio (G.), Oxydation u. Konst. d. Erukas. 914.

Finger (H.), Derivv. d. o-Amidobenzamids 439.

Fiquet (E.), Kondensation d. Aldehyde mit Cyanessigs. 432.

Fireman (G.), siehe: Bischler (A.).

Firstoff (A. N.), Dreifach hydratiertes Lithiumjodid 1088.

Fischer (B.) u. Grützner (B.), Homologe Phenole 866.

Fischer (E.), Glucoside der Alkohole 584.

Fischer (E.) u. Jennings (W. L.), Hydrocyanrosanilin u. Fuchsin 809.

Fischer (E.) und Liebermann (C.), Chinovose u. Chinovit 1088.

Fischer (Eugen), Indigosalz 443.

Fischer (F.), Mischgas u. Generatorgas 848. — Brennwertbest. 1012.

Fischer (J. F.) u. Peters (C. A. F. O.), Darst. von alkali- und säurebeständigen Flüssigkeitsfiltern 508*.

Fischer (L.), siehe: Einhorn (A.).

Fischer (O.) u. Hepp (K.), Konst. der Mauveïne 69. — Safranine und Induline 437. — Einw. v. Alkalien auf p-Nitrotoluol, resp. p-Nitrotoluolsulfos. 810. — Naphtylrot u. Magdalarot 811. — Fluoresceïnanilid 811.

Fittig (R.), Konst. d. ungesättigten Säuren 797. — Atikonss. 798.

Fitzgerald (D. G.), Elektrolyse v. Alkalichloriden 958*.

Flawitzky (F.), Prinzipien d. Theorie d. chem. Formen 409. — Klassifikation d. Haloidsalze nach d. Theorie der chem. Formen 902.

Fleck (H.), Magnesiumalkyle 477.

Fleischer (M.), Verss. d. Moorversuchsstation auf d. bremischen Mooren 1891 383.

Fleiſsner (F.), siehe: Lippmann (E.).

Fletcher (L.), Baddeleyit (natürl. Zirkonerde) v. Rakwana 237.

Fleury (G.), Gerbsäurebest. 299.

Flink (G.), Manganophyll v. Långban 838.

Flint (E. R.), Gewichtsanalytische Best. d. Pentaglykosen 163.

Flint (E. R.) u. Tollens (B.), Best. der Pentosane u. Pentosen 669.

Flügge (C.), Verhütung d. Cholera 106.

Fock (A.), Krystallographisch-chemische Unterss. 745.

de Forcrand (R.), Alkalische Phenate 645.

Ford (A. P.), Best. v. Kiesels. 338.

Forné (F.), Antiseptische Wrkgg. äther. Öle 1009.

Forster (F. E. P.), siehe: Matthews (Ch. G.).

Forster (J.), Tapetenpapiere 694.

Foulis (W.), Gewinnung v. Cyaniden aus Leucht- u. Heizgas 703*.

Fournier (H.), Phenylallylcarbinol 432.

Fowler (G. J.), Eisennitrid 911.

Fraas (E.), Das Wendelsteingebiet 731.

Fränkel (C.), Milchsterilisierung 868.

Fränkel (J.), siehe: Stern (D. J.).

Frank (A.), Geschichte der Kalidüngerfabrikation in Staſsfurt 382.

Frank (G.), Flufsverunreinigung 229.

Franke (E.), siehe: Sonne (W.).

Frankel (L. K.), Gelatinöses Silbercyanid 965. — Nachw. v. Blei im Harn 294.

Frankforter (G. B.), siehe: Freund (M.).

Frankfurt (S.), siehe: Schulze (E.).

Frankland (P. F.), Chemie u. Bakteriologie d. industriellen Gärungsprozesse 281.

Frankland (P.) und Mac Gregor (J.), Fleischmilchs. 562.
Freda (G.) u. Levis (J. J.), Neue Trachytvorkommnisse aus Tunnelaufschlüssen bei Neapel 840.
Frehse (F.) u. Neumann (J.), Konservierung d. Milch 1110.
Freudenberg (H.), Bedeutung d. elektromotorischen Kraft für elektrolytische Metalltrennungen 675.
Freund (M.) und Fauvet (Ch.), Geifsospermin 57.
Freund (M.) und Frankforter (G. B.), Darst. v. Narceïn und Aponarceïn aus Handelsnarceïn 246*. — Narceïn 276. 925.
Freund (M.) und Haase (H.), p-Nitrophenylmethyloxybiazolon 263.
Freund (M.) u. Josephi (W.), Alkaloide d. Wurzel v. Corydalis cava 923.
Freundler (P.), Weinsäureäther 65. 681. — Einfl. organ. Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen 250. — Einfl. organ. Lösungsmittel auf d. Rotationsvermögen 1076.
Fribourg, Das fl. Chlor 189.
Frič (J.) u. (J.), Neuerungen bei Polarimetern 785.
Friedel (C.), Polymerie u. Polymorphie 23. — Metaldehyd 66. — Einw. v. Phosphoroxychlorid auf Methylacetanilid 717.
Friedheim (C.), Mafsanalytische Best. freien Chlors 144. — Komplexe Säuren 418.
Friedländer (A.), siehe: Einhorn (A.).
Friedländer (P.) u. Stange (A.), Phtaleïnoxime 816.
Friedländer (R.), Pental 232.
Friedrich (A.), Verh. d. Cholerabakterien auf Nahrungs- u. Genufsmitteln 460.
Friedrich (H.), Bleitetrachlorid 256. 913.
Friis (F.), Petersen (P. V. F.) u. Storch (V.), Fütterungsversuche mit Schweinen 126.
Friswell (R. J.), Reinigung von Toluol, Benzol etc. 365.
Fritsch (P.), Darst. v. Monochloraceton 407*. — Darst. v. Acetolsalicylsäureester 856*.
Fritzsche (E.), siehe: Möhlau (R.).
Frosterus (B.), Kugelgranit 239.
Fubini (S.) u. Pierini (P.), Absorption durch d. Haut 760.
Fuchs (O.), siehe: Zincke (Th.).
Fullenwider (J. S.), siehe: Stone (W. E.).

Gabriel (S.), Wrkg. d. Kochsalzes auf d. Verdaulichkeit und d. Umsatz d. Eiweifses 692. — Mineralstoffe d. Knochen u. Zähne 948.
Gabriel (S.) und Pinkus (G.), Phtalazin 815.
Gabritschewsky (G.) u. Maljutin (E.), Bakterienfeindliche Eigenschaften des Cholerabacillus 459.
Gad (J.), Einige Grundgesetze d. Energieumsatzes im thätigen Muskel 463.
Gärtner (C.), Pentamethenylen und sein Dibromür 323. — Pentamethencarbonss. 323.
Gaefs (F.) und Elsässer (E.), Kondensationsprodd. d. m-Phenylendiamins mit β-Naphtol 44.
Gain (E.), Einfl. d. Feuchtigkeit auf die Entwicklung der Leguminosenknöllchen 377.
Gallenkamp (W.), Ein neuer Schwefelwasserstoffapparat 897.
Gamaleia, siehe: Ketscher.
Ganswindt (A.), Anilintinten 180.
Gantter (F.), Brauchbarkeit d. Fluoresceïnreaktion zum Nachw. v. Saccharin im Bier 157. — Nachw. von Baumwollsamenöl in Schweinefett und Olivenöl 170. — Unterscheidung d. Naturbutter v. Margarine 498. — Wertbest. d. Leimleders 499. — Gasvolumeter von allgemeiner Verwendbarkeit 897.
Garbutt (L.), Bürette 1069.
Gardner (J. A.), siehe: Marsh (J. E.).
Garelli (F.), Ein vom Dihydrocollidindicarbonsäureäther abstammendes Keton 450.
Garnier u. Voirin, Alkaptonharn 103.
Garnier (J.), Kohlung des Eisens durch Cementation 356.
Garnier (L.), Trennung des Arsens und Antimons 495.
Garnier (M.), Toxikologischer Nachw. d. Metalle 735.
Garwood, Konkretionen im dolomitischen Kalkstein v. Durham 839.
Gascard (A.), Myricylalkohol 421.
Gasselin, Rk. v. Borfluorid auf Äthylalkohol 256. — Einw. v. Borfluorid auf Aceton 319.
Gattermann (L.), Elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper 434.
Gautier, siehe: Guye (Ph. A.).
Gautier (A.), Eine neue Art Phosphorite 238. — Entstehung d. Phosphate 238. — Bildg. d. natürl. Aluminium- u. Eisenphosphate 389. — Natürl. Phosphate 978.
Gay, Gehaltsbest. u. Darst. d. Jodoformgaze 779. — Siehe: Brousse.
Gebek, Baumwollsaatmehl u. Baumwollsamenkuchen 385.
Geerligs (H. C. P.), Entstehung v. Pektin 531. — Zuckerrohr 879. — Einw. von Alkalien, Kalk und Baryt auf Glucose 1113.
Geigy (J. R) & Co., Darstellung violettschwarzer Disazofarbstoffe aus α-p-Amidophenoldisulfos. 1040*.
Gensz (A.), Cathartins. 235.

Genvresse (P.), Synthesen mit Chloraluminium 37. — Substituierte Benzole 38. — Brenztraubensäureäther 66. — Sulfone d. Benzylalkohols u. d. Benzoës. 715.
Gérard (E.), Die Anwesenheit eines wie Emulsin wirkenden Fermentes im Penicillium glaucum 534.
Gerber (M.), Konzentration d. Schwefels. 172.
Gerber (N.), Acidbutyrometrie 665.
Gerock (J. E.), Selenhaltige Salzs. 253.
Gerrard, Papaïn 825.
Gesellschaft für chemische Industrie, Darst. benzylierter Diamidodiphenylmethanbasen 551*. — Darst. d. Disulfitverbb. d. Methylen-p-amidophenols und Methylen-p-amido-o-kresols 551*. — Darst. d. o-Toluolsulfos., bezw. deren Alkalisalze 552*. — Darst. v. zwei isomeren Dioxynaphtoës. 781*. — Darst. einer β-Amidooxynaphtoësulfos. 781*. — Darst. der Disulfitverbb. von Methylenamidophenolen 854*.
Gewerkschaft Messel zu Grube Messel, Abscheidung v. hydroxylierten organ. Körpern aus wss. Lsgg. 407*.
Gfeller (E.), siehe: Gräbe (C.).
Ghira (A.), Molekularvolum einiger Borverbb. 195. 563. — Kryoskopisches Verh. d. Acetate schwacher Basen 1045.
Gibson (J.), Beryllium 319.
Gieseler (E.), Wrkg. v. Milchzentrifugen 109.
Gigli (T.), Wasserstoffsuperoxyd 412.
Gilbard (J. F. H.), siehe: Dyer (B.).
Gilbert (C.), Gehaltsgarantie im Chilisalpeter 626.
Gilbert (H.), Künstl. Hervorrufung von Benzinbränden 637. — Best. d. Borsäure 778.
Gilbert (J. H.), Regenfall, Durchlässigkeit u. Verdunstung 116.
Gilbody (A. W.), siehe: Einhorn (A.).
Gilson (E.), Die Krystallisation d. Cellulose 530.
Gintl (W. H.). Urson 214.
Giustiniani (E.), Weinsäure- u. Citronensäurederivv. d. Benzylamins 938.
Gläser (M.) und Kalmann (W.), Neue Jodquelle zu Roy 621.
Glatzel (E.), Normale Sulfophosphate 349.
Glinzer, Härtungsmethoden von Bausteinen 846.
Gmelin (B.), Leucin 196.
Goebel (K.) u. Loew (O.), Verdauungsvorgang bei den tierfangenden Pflanzen 1065.
Gödike (A.), Doppelverbb. d. Pikrins. mit Phenolen 1003.
Göllich (W.), Codeïn 83.
Göhring (C. F.), Elektrische Erregung d. Benzins 1117.
Göttig, Best. des im Eisen enthaltenen Gesamtkohlenstoffs 1104.
Goldmann (F.), Uricedin 234. — Somatose 1066.
Goldschmidt (H.), Carvol 749.
Goldschmidt (H.) u. Syngros (K. L.), Verbb. d. Hydroxylamins mit Metallcarbonaten 996.
Goldschmidt (H.) u. Van Rietschoten (W. H.), Verhalten aromat. Aldoxime gg. Isocyanate 752. — Die isomeren o-Nitrobenzaldoxime 754.
Goldschmidt (V.), App. für Lötrohrbeschläge auf Glas 390.
Goldschmiedt (G.) u. v. Hemmelmayr (F.), Scoparin 213.
Gonnard (F.), Aragonit 1023. — Pinit 1024. — Mineralogie d. Grube am Cap Garonne 1024. — Nephelingesteine 1024. — Zeolithe aus d. Basalten von Rochemaure 1025. — Siehe: Offret (A.).
Goppelsroeder (F.), Hydrogenation des Indigotins zu Indigweifs 1092.
Gorgeu, Best. d. Mangans 155.
Gorgeu (A.), Natürl. Manganoxyde 388. 721.
Gorini (C.), Prodigiosus-Labferment 457. — Cholerarotreaktion 460.
Gosio (B.), Konservierung des Bieres mittels Kohlens. 304. — Pellagra 948.
Gottstein (A.), Zerlegung d. Wasserstoffsuperoxyds durch die Zellen 536.
Goyder (G. A.), Schwefelwasserstoffapp. 131. — Stibiotantalit 723.
Grabau's Aluminiumwerke, Darst. von eisenfreiem Fluoraluminium 744*. — Darst. v. reinem Fluoraluminium 784*.
Gräbe (C.), Darst. der o-Chlor- und o-Brombenzoës. 476. — Farbe d. Acenaphtylens 973.
Gräbe (C.) und Bossel (F.), Oxydation d. Naphtals. 449.
Gräbe (C.) und Gfeller (E.), Sauerstoffhaltige Derivate d. Acenaphtens 479.
Gräbe (C.) u. Lagodzinski (K.), Akridon 484.
Gräbe (C.) und Philips (A.), Oxyderivv. d. Anthrachinolinchinons 482.
Gräbe (C.) und Wander (C. A.), Phenanthridon 481.
Gräff (F.), Granit u. Gneifs im südlichen Schwarzwalde 883.
Graffenberger (L.), Beigabe von neutralem phosphorsäuren Kalk zu normal beschaffenem Futter 124.
Graftiau (J.), siehe: Petermann (A.).
Gram (Ch.), Verss. mit einem neuen Diuretinpräparate 947.
Grandmougin (E.), siehe: Michel (O.).
Grandval (A.), siehe: Lajoux (H.).
Grandval (A.) und Lajoux (H.), Best. d. Caffeïns in d. Gewächsen 166. — Bes. d. Alkaloide in den Gewächsen 597. —

Best. d. Alkaloide mittels Quecksilberjodid-Kaliumjodid 668.
Granger (A.), Krystallisiertes Kupferphosphür 418. 712.
Grattarola (G.), Realgar, Auripigment 723.
Grau (P.), siehe: Claus (A.).
Grawitz (E.), Blutunterss. 603.
Green (A. G.), siehe: Brooke.
Green (J. R.), Pflanzliches Labferment 86. — Vegetabilische Fermente 457.
Greene (W. H.) u. Wahl (W. H.), Reduktion v. Metalloxyden 175. — Darst. von Mangan und Manganlegierungen 1016*.
Greff (H.), Druckballon für d. Soxhlet'schen Fettbestimmungsapp. 335.
Grépeaux, Photographieren in d. Naturfarben 1116.
Griessmayer (V.), Verflüchtigung des Dextrinbegriffes 681.
Griffiths (A. B.), Bakteriologische Unters. v. W. 64. — δ-Achroglobin 96. — Ptomaïne im Harn bei Ekzem 102. — Vergiftung durch Fisch 602.
Griggi (G.), Schneller Nachw. v. Eisen im käuflichen Kupfersulfat 1032. — Nachweis von Mineralsäuren im Essig 1033.
Grimaldi (S.), Salze d. Phenylhydrazins und des α-Methylphenylhydrazins 572.
Grindley (H. S.), siehe: Jackson (C. L.). Siehe: Palmer (A. W.).
Griner (G.), Synthese des Erythrits 1084.
Gröger (M.), Cannelkohle aus d. Ostrau-Karwiner Becken 182.
Gruber (M.), Löslichkeit der Kresole in W. 874.
Grüner (H.), Jodometrische Best. d. Nitrate 595. — Beständigkeit v. titrierten Lsgg. v. Brechweinstein 732.
Grützner (B.), Ein krystallisierter Bestandteil d. Früchte v. Picramnia Comboita Engl. 319. — Siehe: Fischer (B.).
de Gruyter (P.), siehe: Bamberger (E.).
Guareschi (J.), Synthese v. Hydrochinolinverbb. 454. — Hydropyridinverbb. 648. — Ein Fall v. Chylurie 764.
Gucci (P.), Spaltung d. Phtalide durch Alkalien 68.
Gührs (P.), siehe: Wegner (G.).
Gümbel (H.), Nitrierte o-Jod- u. o-Jodosobenzoësäure 1089.
v. Gümbel (W.), Mineralquellen von St. Moritz 243. — Bei d. Bleihüttenprozefs in Freyhung erzeugte monticellitartige Krystalle 1023.
Günther (A.), Heinemann (A.), Lindsay (J. B.) und Lehmann (F.), Verdaulichkeit v. Reifsigfutterstoffen 125.
Guerbet, Einw. von Jodwasserstoffs. auf Camphols. 447.
Guglielmo (G.), Modifikation d. Raoult'schen Gesetzes 5.
Guillaume-Gentil (B.), Nachw. d. Traubenzuckers im Harn 338.
Guiraud (F.), Bereitung von Borwasser 231.
Gulewitsch (W.). Verarbeitung von Osmiumrückständen 934.
Gutzeit (E.), Fettkügelchen in der Milch 492.
Guye (Ph. A.), Substituierte Äpfelss. 24. — Drehungsvermögen aktiver Salze 249. — Drehungsvermögen der Körper einer homologen Reihe 465.
Guye (Ph. A.) und Chavanne, Das Drehungsverm. homologer Äther aktiver Substanzen 250.
Guye (Ph. A.) und Gautier, Superposition der optischen Wirkungen 250.
Györy (S.), Gehaltsbest. d. Fowler'schen Lsg. u. d. Brechweinsteins 495.

Haarmann und Reimer, Darst. von β-Cymidin 552*. — Dars. v. Monocarbonsäuren d. Formel $C_9H_{14}O_4$ 600*.
Haase (E.), Einige Schmelzpunktsbest. 6.
Haase (H.), siehe: Freund (M.).
Haberda (A.) und Wachholz (L.), Diffusion d. Gifte in menschl. Leichen 1110.
Hädrich (H.), Optisches Drehungsvermögen und elektrolytische Dissociation 1042.
Häfke (H.), Chem. Konst. d. Hornblende 881.
Hänlein (F. H.), Bakterien auf Gerberinden 700.
Hänsel (H.), Terpenfreie ätherische Öle 533.
Häpke (L), Ursachen der Selbstentzündung 396.
Häussermann (C.), Technologie d. Alkalidichromate 174. — Darst. von Chlor und Natronhydrat auf elektrolytischem Wege 341. — Natriumsalz d. Überchromsäure 413.
Hagemann (C. Th. L.), Extraktionsapp. 786.
Hagen, siehe: Van der Hagen.
Hager (H.), Dulcin 231. — Reinigung d. W. von Mikroben, Bakterien etc. auf elektrolytischem Wege 1018.
Hairs (E.), Temperaturerhöhung beim Vermischen von Butter und Margarine mit Schwefelsäure 161. — Nachw. von Saccharin in Ggw. von Salicyls. 987.
Haley (E. J.), Neue Methoden d. Düngeranalyse 626.
Halliburton (W. D.). Eiweifskörper der Nieren- u. Leberzellen 539.
Hallwachs (W.), s.: Kohlrausch (F.).

Hamberg (A.), Mineralogische Studien 838.
Hamel Roos, siehe: Van Hamel Roos.
Hammerl (H.), Tierinfektionsverss. mit Cholerakulturen 829.
Hammond, Kardin 333.
Hampe (W.), Tafeln zur quantitativen chem. Analyse [505].
Hanausek (E.), Selbstentzündung d. Seide 184. — Erschöpfter oder gebrauchter Thee 625.
Hannay (J. B.), Metallurgie d. Bleies 302.
Hannay (J. B.) und Leighton (A. E.), Angebliche Verseifung v. Leinöl durch Bleiweifs 184.
Hantzsch (A.) u. Miolati (A.), Bildg. innerer Anhydride aus Ketoximsäuren 442. — Einfl. d. Alkoholradikale auf die intramolekulare Anhydrisierung von Oximidoss. 478.
Hantzsch (A.) und Werner (A.), Entgegnung 808.
Hardman (R.), siehe: Hutchinson (T. J.).
Harker (A.) und Marr (J. E.), Shap-Granit 841.
Harnack (E.) u. Meyer (H.), Wrkgg. d. Amylenhydrats 329.
de la Harpe (Ch.), siehe: Reverdin (F.).
Harpf (A.), Chem. Vorgänge beim Sulfitverfahren 503.
Harries (C. D.), Einw. v. Äthylenbromid auf Phenylhydrazin 488.
Harrington (B. J.), Canadischer Spessartin u. Bergkork 724.
Hart (F.), Baumwollstearin u. Maisöl 1039.
Hartley (W. N.), Flammenspektren bei hohen Temperaturen 249. — Trocknende Öle 700.
Hartmann (A.), siehe: Liebermann (C.).
Hartmann (Ch.) u. Meyer (V.), Jodobenzoës. 432.
Hartwich (C.), Nachw. d. Mutterkorns 893.
Hasterlik (A.), Unters. von Fleischkonserven 737.
Hauff (J.), Photographische Entwickler 783*.
Hauser (G.), Anw. d. Formalins zur Konservierung v. Bakterienkulturen 691. — Säuglingsernährung 1019.
Hausser (J.) und Müller (P. Th.), Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazokörpern 71.
Hawkins (E. M.), siehe: Meldola (R.).
Haworth (E.) u. Perkin jun. (W. H.), Synthese d. Pentamethylencarbons., d. Hexamethylencarbons. u. der Azelaïnsäure 915.
Headden (W. P.), Kehoeïte 830.
Hebebrand (A.), Veränderungen d. Brotes beim Schimmeln 662.
Hédon (E.), Wrkgg. d. langsamen Zerstörung d. Pankreas 462.
Hefelmann, Diabetikerbrote 105.
Heffter (A.), Chemie d. quergestreiften Muskeln 378.
Heide, siehe: Van der Heide.
Heidenhain (H.), Best. d. organ. Substanz 391.
Heim (L.), Zählebige Keime in Gelatine 282.
Heinemann (A.), siehe: Günther (A.).
Heinisch (W.), Verh. d. veratrumsauren Kalkes bei d. trockenen Destillation 682.
Heinrich, Mastungsverss. mit Hammellämmern 618. — Zuverlässigkeit der Milchfettbest. durch d. Babcock'sche Verfahren 625.
Helbig, Diabetes 104. — Diabetikerbrote 105. — Noch einmal die Entgiftung d. Bodens 120.
Helbing (H.) und Passmore (F. W.), Quantitative Best. d. Acetons und d. Salicyls. im Salacetol 891.
Helff (A.), Molekulargewichtsbest. der Verbb. v. Phosphor mit Schwefel 929.
v. Hemmelmayr (F.), Mekonindimethylketon u. Dimekonindimethylketon 570. — Siehe: Goldschmiedt (G.).
de Hemptinne (A.), Elektrische Leitfähigkeit d. Flamme u. d. Gase 931.
Hengst (C. F.), Neue Metalllegierung 703*.
Henius, siehe: Wahl.
Henke (F.), siehe: Erdmann (H.).
Henriques (R.), Unters. v. Kautschukwaren 169. — Kautschuksurrogate 397. 399. — Kapoköl 700. — Regenerierter Kautschuk 744.
Henry (L.), Ammoniakderivv. d. Formaldehyds 644.
Henry (P.) u. v. Pechmann (H.), Einw. v. salpetriger Säure auf Acetondicarbonester 25.
Hentzschel (W.), Adipinketon aus Holzölen 322. — Siehe: Wislicenus (J.).
Hentzschel (W.) u. Wislicenus (J.), Adipinketon 322.
Hepp (E.), siehe: Fischer (O.).
Herbert (L.), siehe: Féré (Ch.).
Hergt (O.), Schwefelwasserstoffapp. 1074.
Herlant, Nachw. der Seife in Backwaren 895.
Hermite (E.), Paterson (E. J.) u. Cooper (C. F.), Bleichen v. Textil- u. Papierstoff im Vakuum 127*.
Herschmann (P.), Einw. v. Schwefels. auf d. Pinakon d. Methyläthylketons 196.
Herty (Ch. H.), Gemischte Doppelhaloide v. Blei u. Kalium 192.
Herz (F. J.), Milschfälschung 1033. — Kaliumdichromat als Konservierungsmittel für Milch zum Zweck der Analyse 1034.
Herz (R.), Zonarstruktur d. Plagioklase 727.
Herzfeld (A.) u. Wolff (H.), Neue Verbb. d. Zuckerarten 645.

Herzfelder (A. D.), Substitution in d. aliphatischen Reihe 194. — Verh. von Brom u. Chlor bei d. Substitution in d. aliphatischen Reihe 1081.
Herzig (J.) und Zeisel (S.), Bindungswechsel bei Phenolen 569.
Hesse (O.), Hyoscin und Oscin 485. — Cinchonin 486. — Chinin, Cinchonidin u. Conchinin 489. — Tagetesblüten 614. — Hydrocoton u. Derivv. desselben 686. — Schmelzpunkt d. Cocaïnchlorhydrats 687.
Hesse (W.), Gasförmige Stoffwechselprodd. d. Bakterien 826.
Heumann (K.), Darst. v. Aurin 511*.
Heut (G.), Coniin u. Nikotin 277.
Hewitt (J. T.), Citraconfluoresceïn 39. — Chlorierte Phenylhydrazine 47.
v. Heyden, Nachf. (F.), Darst. v. Chlor-p-oxybenzoës. 408*. — Darst. v. Estern d. Öls. od. Stearins. 784*. — Darst. v. Jodderivv. d. Eugenols 824*. — Darst. v. Polyisoeugenol 855*. — Darst. v. substituierten Salolen 856*. — Siehe: v. Nencki (M.).
Hidden (W. E.), Zoisit 834. — Durchsichtiger Xenotim 976.
Hidden (W. E.) u. Hillebrand (W. F.), Mackintoshit 831. — Rowlandit 834.
Hieronymus (G.), Organisation d. Hefezellen 215.
Higgin (W. H.), Darst. v. essigsaurem Natrium 824*.
Hildebrandt (H.), Nährwert der Albumosen 541.
Hilger (A.), Chem. Charakteristik d. Caffeïn und Theobromin enthaltenden Nahrungs- u. Genufsmittel 695.
Hillebrand (W. F.), Descloisite v. neuen Fundorten 725. — Siehe: Hidden (W. E.).
Hills (J. L.), siehe: Cook (M. W.).
Hiltner (L.), siehe: Nobbe (F.).
Hinds (J. I. D.), Ureometer 1070.
Hinrichs (G.), Atomgewicht v. Kupfer 914.
Hirsch (R.), β-Oxynaphtoësäure vom F. 216° 76.
Hirsch (W.) u. Tedesco (A.), Darst. v. opaken Gläsern, bezw. Milchgläsern 896*.
Hirschsohn (E.), Prüfung d. Perubalsams 547. — Prüfung ätherischer Öle 596. 667. 736. 777. 889. — Unterscheidung des Birkenteers v. Tannenteer 1068.
Hittcher, Milchuntersuchungsmethoden 296.
Hjelt (E.), Anhydridbildg. bei Säuren d. Bernsteinsäuregruppe 796.
Hobson (B.), Eruptivgesteine der Insel Man 842.
Höland (R.), Best. d. Paraffins im Braunkohlenteer 894. — Paraffinbest. 988.
Höpfner (C.), Ferrosiliciumanoden 509*.
Hoerlin (J.), siehe: Königs (W.).
Hoeveler (H.), Legierungen aus Aluminium u. Antimon 527.
Hoffmann (F.), Best. d. freien Säure in Lsgg. v. Oxydsalzen d. Schwermetalle 733.
Hofman (J. J.), Ein neuer Universalapparat 518.
Hofmann (K.), Farbstoffe d. Triphenylmethanreihe 28.
Hofmann (K.) und Krüss (G.), Holmiumerde 14. — Terbinerde 14.
Hofmann (K. B.), Spez. Gewicht des Titans 24.
Hofmann (P. W.), Reinigung v. organ. Säuren u. Phenolen 64*.
Hogg (T. W.), Titancyannitrid im Ferromangan 914.
Holde (D.), Unters. v. Kautschukwaren 1112.
Holland (R. J.), Änderung d. elektrischen Leitfähigkeit einer Lsg. durch Zusatz eines Nichtleiters 964. — Elektrische Leitfähigkeit v. Kupferchloridlsgg. 964.
Holleman (A. F.), Volumetrische Methode für d. Best. d. Phosphors. 147. — Strukturformel d. Fulminate u. „Dibromnitroacetonitril" 365. — Best. der in Löslichkeit einiger sogenannter unlöslicher Salze 521. 676.
Holliday & Sne., siehe: Read.
Holm (J. Ch.), siehe: Jörgensen (A.).
Holmgren (I. F.), Muskelstroma 1096.
Holten (K.), Reinkultivierung auf fl. Nährmedien 283.
Holzner, Reduktionsgleichungen d. Maltose u. Dextrose 296.
Homeyer, Kreosotbest. in Pillen 296.
Honigmann (F.), Bakteriologische Unterss. über Frauenmilch 217.
Hoogewerff (S.) u. van Dorp (W. A.), Die substituierten Isoimide d. Camphers. 74. — o-Äthylcamphersäureäther 75.
Hooper (H. A.), Rasche Best. d. Schwefels in Stahl, Gufseisen etc. 1032.
Hopkins (C. G.), siehe: Orndorff (W. R.).
Hoppenstädt, Fütterungsverss. mit getrockneten Rübenschnitzeln 619.
Horbaczewski (J.), Harnsteine 945. — Trennung d. Harnsäure v. d. Xanthinbasen 987.
Horn (F. M.), Anleitung zur chemisch-technischen Analyse organ. Stoffe [504]. — Lettowitzer Kaolin 619. — Weinprober 732.
Horne (W. D.), Ein automatischer Extraktionsapp. 788.
Hornig (F.), Gewinnung d. Gesamtmenge Cyan als Ferrocyan aus Destillationsgasen 509*.
Hornung (F.), Ostharzer Eruptivgesteine 1027.
Horodam (J.), Darst. v. Aquarellfarben 406*.

Hosäus (H.), Pentaglycerin 528. — Synthese d. Formaldehydbrenztraubensäurelaktons 529.
Hosäus (W.), Einw. v. Natrium auf o-Dibrombenzol 320.
Hostmann (H.), Reduktion d. Nitrobenzoëss. 476.
Houzeau (A.), Verss. mit Gemischen v. Butter und verschiedenen Fetten 160.
Hovey (E. O.), Gangdiabase 241.
Howell (E. E.), Meteorit v. Cross Roads 844.
Howell (F. J.), siehe: Bischler (A.).
Howitz (H.), siehe: Claus (A.).
Hübner (W.), Kanalwasserreinigung 1018.
Hüfner (G.), Dissociation d. Oxyhämoglobins in wss. Lsg. 537.
Hueppe (F.), Wasserlösliche Kresole 602.
Hughes (R. E.), W. als katalytische Substanz 139.
Huguenin, siehe: Durand (K.).
Humburg (O.), Elektromagnetische Drehung einiger Säuren u. Salze 1042.
Hummel (J. J.), siehe: Perkin (A. G.). — Siehe: Thorpe (T. E.).
Huppert, Spez. Drehung des Glykogens 538. — Vork. v. Glykogen in Blut und Eiter 538.
Hurter (F.), Fabrikation von Bleichkalk 126*.
Hussak (E.), Brazilit 836.
Hutchings, Veränderte Conistonschiefer von Shap 841.
Hutchinson (A.) u. Pollard (W.), Bleitetracetat 713.
Hutchinson (T. J.) u. Hardman (R.), Wasserdichte Gewebe 704*.

Igelström (L. J.), Chondrostibian 770.
Ikeda (K.), Chem. Kinetik 1045.
Illig (L.), Wrkgg. d. Scopolaminum hydrobromicum 764.
Immendorff (H.), Wirksamkeit d. wichtigsten chem. Konservierungsmittel des Stalldüngers 115.
Inoko (Y.), Phosphorhaltige Blutfarbstoffe 218. — Pilzvergiftung 830.
Issel (A.), Lherzolithformation von Baldissero 840.
Iványoff (M.), Desinfektion d. städtischen Abwässer mit Schwefelsäure 867.

Jackson (C. L.) und Grindley (H. S.), Hemiacetale 261.
Jacobi (W.), siehe: Michaelis (A.).
Jacobson (P.) u. Klein (J.), Oxydationsprodd. einiger aromatischer Sulfurethane 1005.
Jacobsthal (H.), Fettbildg. bei d. Reifung des Käses 218.
Jäger, siehe: Alt.
Jahn (H.), Die latenten Verdampfungswärmen einiger org. Verbb. 412.
Jahns (E.), Vork. v. Betaïn u. Cholin im Wurmsamen 257.
Jais (J.), Best. d. Rohrzuckers 893.
Jalowetz (E.), Malz, Würze und Bier 304.
Janin (L.), Extraktion d. Goldes aus seinen Erzen durch Cyankalium 341.
Jannasch (P.), Quantitative Metalltrennungen in alkal. Lsg. durch Wasserstoffsuperoxyd 294. — Trennung v. Blei u. Silber in ammoniakalischer Lsg. durch Chroms. 295. — Metalltrennungen in alkal. Lsg. durch Wasserstoffhyperoxyd 985.
Jannasch (P.) u. Aschoff (K.), Quantitative Trennung v. Jod, Brom u. Chlor 773.
Jannasch (P.), u. Lesinsky (J.), Metalltrennungen in alkal. Lsg. durch Wasserstoffhyperoxyd 985. 986.
Jannasch (P.) u. Mai (J.), Quantitative Fällungen bei Ggw. v. Hydroxylamin 432.
Jannasch (P.) u. Remmler (W.), Quantitative Trennungen d. Metalle d. Schwefelwasserstoffgruppe 294.
Janssens (F. A.), Kern d. Hefezelle 281.
Japp (F. R.) u. Klingemann (F.), Reduktion v. α-Diketonen 275.
Japp (F. R.) u. Murray (T. S.), Diphenylindole 1093.
Jasenski (F. A.), Wrkg. d. Phenate d. Wismuts 328.
Jassenski (F. A.), Wismutphenolate 616.
Jean (F.), Maßanalytische Best. d. Kupfers, Eisens, Antimons und Zinks 157.
Jedlicka (K.), Derivv. d. p-Tertiärbutylphenols 569. — Einw. v. Äthylendiamin auf Nitrophenole 684.
Jegorow (I. W.), Weizendiastase 212. — Künstl. Diastase v. Reychler 212.
Jégon, Mannithaltige Weine 500.
Jennings (W. L.), siehe: Fischer (E.).
Jentys (S.), Kohlens. der Bodenluft 878. — Nachw. d. Diastase in d. Blättern 890.
Jesser (L.), Einw. v. Kalk und Alkalien auf Invertzucker 364.
Jesurun (J. A.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf o-Benzoësäuresulfinid 862.
Joannis (A.), Einw. von Sauerstoff auf Natrium- u. Kaliumammonium 254. — Einw. v. Kohlenoxyd auf Natrium- und Kaliumammonium 354.
Jörgensen (A.), Anw. v. Hansen's System in Obergärungsbrauereien 698.
Jörgensen (A.) u. Holm (J. Ch.), Antwort auf Effront's Bemerkungen 177.
Jörgensen (S. M.), Konst. d. Kobalt-, Chrom- u. Rhodiumbasen 996.
Joffre (J.), Anwend. der Superphosphats 1114.
Johnson (E. S.), siehe: Witt (O. N.).

Johnson (G. S.), Eine Fehlerquelle beim Eindampfen über Schwefels. 1048.
Johnson (L. C.). Geologie Floridas 830.
Johnston (W. R.), siehe: Wells (H. L.)
Jolles (A.), Analyse v. 10 ungarischen Bodenproben 878.
Jones (A. C.), Ein neuer bei Tuberkulose häufiger Fadenpilz 288.
Jones (H. C.), Best. d. Gefrierpunktes sehr verd. Salzlagg. 7. — Gefrierpunkt verd. Lagg. v. Chlornatrium 410.
Josephi (W.), siehe: Freund (M.).
Jowett (H. A. D.), siehe: Dunstan (W. R.).
Judd (J. W.), Lamellare Struktur des Quarzes 236.
Jürgens (B. H.), siehe: Van Deventer (Ch. M.).
Julian (F.), Laboratoriumsnotizen 393.
Jumeau (P. L.), Best. d. Rhodan-, Cyan- und Chlorwassersoffs 148.
Jungfleisch (E.) und Léger (E.), Cinchonibin 455.
Junghahn (A.) u. Reifsert (A.), Einw. d. p-Toluidins auf Dibrombernsteinsäure 435.
Junghanns (K.), siehe: Claus (A.).

Kablukow (I.), s.: Louguinine (W.).
Kähler (M.), Luftbad mit Luftzirkulation 4. — Luftbad mit konstanter Temperatur und Luftzirkulation 4.
Kahnt, Milchzuckerfrage 1019.
Kalle & Co., Neue Farbstoffe 1115.
Kalman (S.), siehe: Spüller (J.).
Kalmann (W.), siehe: Gläser (M.).
Kandidow (P. G.), Ausscheidung einiger Arzneistoffe die durch Schleimhaut des Magens 615.
Karplus (J. P.), Essigsäureferrocyankaliumreaktion im Harn 496.
Karrer (H.), siehe: Breinl (F.).
Karsten (W.), Kondensation d. Zimmtsäure mit Kohlenwasserstoffen 326.
Kassner (G.), Fabrikation von Sauerstoff aus Calciumplumbat 741. — Wert der Erdalkaliorthoplumbate 742. 844.
Kastle (J. H.) u. Keiser (B. C.), Zers. d. Salze von Monochloressigs. u. Monobromessigs. 561.
Kaull (H.), Schwankungen in der Zus. d. Milch 124.
Kayser, siehe: von Noorden.
Kayser (R.), siehe: Claus (A.).
Kehrmann (F.), Komplexe anorgan. SS. 23. — Geschichte der komplexen SS. 644.
Kehrmann (F.), und Messinger (J.), m-Dijodchinon 1003. — Einw. v. Pikrylchlorid auf monalkylierte o-Diamine 1003. — Synthese von Oxazinderivaten 1005.
Kehrmann (F.) und Pickersgill (N.), Neue Doppelsalze d. Oxals. 24.
Keiler (A.), Saprol 876.
Keiser (B. C.), siehe: Kalste (J. H.).
Keith (E.), Moderne Büchermacherei 664.
Kellner (C.), Säurefester Belag aus Glasplatten 247*. — Steigerung der chem. Energie d. Chlorgases 895*.
Kellner (O.), Kozai (Y.), Mori (Y.) und Nagaoka (M.), Wirkung verschiedener Phosphate auf die Plateauböden 115.
Kellner (O.) und Nagaoka (M.), Analysen v. Reis 93.
Kemp (J. F.), Baryt v. Aspen 725.
Keppler (F.), Maßanalytische Best. der Kresole 892.
Kern und Sandoz, Darst. v. Leukobasen der Triphenyl-, bezw. Diphenylnaphtylmethanreihe aus Auramin 248*. — Darst. eines violettschwarzen Farbstoffes aus β-Amido-α_1-naphtolmonosulfos. 782*.
Kern (S.), Nickelstahlpanzerplatten 502.
Kerp (W.), Einw. von Ammoniak auf d. Mesitenlakton u. seine Derivv. 40.
Kessler (A.), Einw. v. Jod auf Natriumpropylat 679.
Ketscher u. Gamaleia, Immunität gg. Cholera durch d. Milch geimpfter Ziegen 608.
Kickx (J.), Best. d Salpeterstickstoffs in salpeterhaltigen Düngemitteln 595.
Kiefsling (F.), Kommabacillus 460.
Kiliani (H.), Darst. v. reinem Digitonin 327. — Derivv. d. Digitogenins 327. — Siehe: v. Miller (W.).
Kiliani (G.) und Sanda (H.), Zers. der Galaktose d. Kalkhydrat 365.
Kinnear (J. B.), Best. d. Trockensubstanz u. d. Fettes in d. Milch 298.
Kipping (F. S.) u. Pope (W. J.), Neue Derivv. d. Camphers 205.
Kirchner (M.), Berkefeldfilter 86. 825.
Kirkpatrick-Picard (H. F.) u. Thame (H.), Sekundärbatterien 958*.
Kishner (N.), Derivv. d. Succinylbernsteinsäureesters 473.
Kifsling (R.), Handbuch d. Tabakkunde [403]. — Best. des Nikotins im Tabak 987.
Kistjakowski (W. Th.), Darst. d. Glykogens aus d. Leber 219.
Kjellin (K.), Substituierte Hydroxylamine 1002.
Klebs, Antidiphtherin 875.
Klebs (E.), Diamidopropions. 800.
Klein (J.), Einw. d. Phosphorpentachlorids auf Santonin 59. — Brauchbarkeit einiger neuer Milchfettbestimmungsverfahren 548. — Fettbest. in saurer u. geronnener Milch 549. — Santonin 1095. — Siehe: Jacobson (P.).
Klemm (G.), Der sogenannte archäische Distrikt v. Strehla 884.
Klemperer (G.), Deutung des Cholera-todes als Nitritvergiftung 764.

Klimenko (E.) u. Bandalin (J.), Prodd. d. Zers. d. Jalappins 489.
Klingemann (F.), siehe: Japp (F. R.).
Klobb (T.), Isomorphismus d. wasserfreien Alaune 643.
Klöppel (E.), Jodierte u. jodosierte p-Toluylss. 432.
Klug (F.), Best. v. Eiweifs 499.
Knapp (F.), Zum Schlufswort d. Herren v. Schröder u. Päfsler 307.
v. Knieriem (W.), Hornmehl u. Taubendünger 114. — Düngungsverss. 878.
Knochenstiern (H.), Keimgehalt d. Dorpater Marktmilch 62.
Knoertzer, Schmelzung v. titanhaltigen Eisenerzen im Hochofen 301. — Raffinierung d. rohen Wismuts 303. — Extraktion des Goldes aus seinen Erzen durch Cyankalium 341. — Entschwefelung d. Eisen- u. Stahlflüsse 628. — Legierungen 712.
Knövenagel (E.), Bildg. cyklischer Verbb. aus 1-5-Diketonen 42. — Synthese von Phenolen 807.
Knoop (A.), Darst. von Kohlensäure aus Mineralien 247*.
Knorr, siehe: Behring.
Knublauch (O.), siehe: Stutzer (A.).
Knüttel (S.), Die vulkanischen Ereignisse v. 1892 729.
Kobbe, Wertbest. d. Bergamottöles 164.
Kobert (R.), Giftstoffe d. Flechten 535.
Koch (R.), Choleradiagnose 88. — Wasserfiltration u. Cholera 227. — Cholera in Deutschland 828.
Kock (K.), siehe: Eckenroth (H.).
König (A.), α-Hydrindon u. einige seiner Derivv. 447.
Königs (W.), Bildg. von Trimethylbernsteins. aus Camphers. 967.
Königs (W.) und Hoerlin (J.), Sulfocamphyls. 797.
Koepp (R.) & Co., Anw. d. Chromfluorids und der basischen Chromfluoride in der Färberei u. Zeugdruckerei 960*.
Kohlrausch (F.) und Hallwachs (W.), Dichtigkeit verd. wss. Lsgg. 1044.
Kohlrausch (F.) u. Rose (F.), Löslichkeit schwerlöslicher Körper im W., beurteilt aus d. elektrischen Leitungsfähigkeit d. Lsgg. 466.
Kohn (Ch. A.), Ursache d. Rotfärbung d. Phenols 917. — Anw. d. Elektrolyse in d. qualitativen Analyse 1031.
Kondakoff (J.), Synthesen bei Einw. v. Chlorzink 857. 1082.
de Koninck (L. L.), Destillieraufsatz 345. — Ein neuer Schwefelwasserstoffapparat für analytische Laboratorien 545. — Kohlenstoffbest. im Stahl 734. — Schwefelwasserstoffapp. 1041.
Konowaloff (D.), Elektrische Leitfähigkeit v. Lsgg. 468. — Eigenschaften der Lsgg., welche Amine mit Säuren bilden 676. — Wärmeerscheinungen beim Mischen v. Aminen mit Säuren 906.
Konowaloff (D. P.), Mehluntersuchung 779. 1112.
Konowaloff (M.), Nitrierende Wrkg. d. Salpeters. auf d. Grenzkohlenwasserstoffe 858. 1083.
Kooij (D. M.), Zers. d. gasförmigen Phosphorwasserstoffes 908.
Kornstädt (E.), Kübelreinigungsverfahren 867.
Kosmann (B.), Trennung von Eisen und Aluminium, Mangan, Zink und Calcium 155. — Entmischung d. Legierungen 256. 357.
Kossa (J.), Physiologische Wrkg. d. Pikrotoxins 1099.
Kossel (A.), Nucleïnss. 33. — Dulcin 100. 875. — Blutgerinnung 377. — Nucleïnsäure 649.
Kostytscheff (P.), Bildg. u. Eigenschaften d. Humus 120.
Kozai (Y.), siehe: Kellner (O.).
Krafft (F.) u. Roos (A.), Darst. v. einfachen oder gemischten Äthern d. Fettreihe mittels aromatischer Sulfoss. 407*.
Krafft (G.), siehe: Pictet (A.).
Krauch (C.), Prüfung d. chem. Reagenzien auf Reinheit [505].
Kraus (S.), Zincum boracicum 1066.
Krauss (E.), Ausnutzung d. Eiweifsstoffe in d. Nahrung 540.
Krautwig (P.), Essigäther als Erregungsmittel 329.
Krawkow (N. P.), Verschiedenartige Chitine 209.
Krischker (K.) u. Czerny (F.), Normal gewachsenes und ausgeschlossenes Malz 1010.
Krückeberg (F.), Benzolazocyanessigäther 68.
Krüger (M.), Konst. d. Hypoxanthins u. Adenins 802. — Fällbarkeit der Harnsäuregruppe 986.
Krüger (P.), siehe: Tiemann (F.).
Krüger (Th. R.), Ätherschwefelss. sekundärer Alkohole 65.
Krüss (G.), siehe: Hofmann (K.).
Krüss (G.) u. Loose (A.), Best. d. Äquivalentes seltener Erden 355.
Krüss (G.) und Reischle (A. K.), Best. d. Bors. 151.
Krüss (G.) u. Schmidt (F. W.), Einw. v. Chlor u. Brom auf Gold 21.
Krüss (G.) u. Volk (C.), Schwefelverbb. d. Thoriums 747.
Krug, siehe: von Noorden.
Kühn (J.), Bodenunters. 143.
Kühne (W.), Albumosen u. Peptone 590. 1095.
Küsel (A.), siehe: Rügheimer (L.).
Küster (F. W.), Erstarren verd. Lsgg. v.

Antimon u. Zinn 1047. — Siehe: Zincke (Th.).
Kulisch (P.), Alkohol- u. Extraktbest. im Weine 296. — Zus. d. Moste u. Weine d. preufsischen Weinbaugebietes 630. 955.
Kulisch (V.), Darst. d. Methyl-3-pentans. 1085.
Kunheim & Co., Gewinnung v. kieselsäurefreier Thonerde 247*.
Kunz-Krause (H.), Ilex paraguayensis 951.
Kuriloff (W.), Dissociationsdruck 467.
Kuthe (M.), siehe: Wallach (O.),

Laar, siehe: van Laar.
Laborde (J.), Titrimetrische Quecksilberbest. 156.
Lach (B.), Feuergefährlichkeit d. Ceresinfabrikation 743. 851.
Lachaux (L.), Anw. d. Calciumdisulfits in d. Zuckerindustrie 1114.
Lachowicz (B.), Benzoin- u. Benzilanilide 324.
Lacroix (A.), Nephelin führende Gesteine 1025.
Lacroix (A.), siehe: Des Cloizeaux (A.).
Lacroix (R.), Leucitgesteine v. Trapezunt 842.
Lacroix-Hunkiarbéyendian, Kresol als Antiseptikum 952.
Ladenburg (A.), Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- u. Piperidinbasen 51. — Berichtigung 57. — Krystallform d. Scopotinplatinsalzes 688. — Isoconicin 1062.
Lafar (F.), Essiggärung u. Schnellessigfabrikation 282. — Vermeintliche Identität v. Bacillus butyri fluorescens und Bacillus melochloros 460.
Lagodzinski (K.), siehe: Gräbe (C.).
Lainer (A.), Anleitung zu den Laboratoriumsarbeiten [308].
de Laire (G.) und Tiemann (F.), Iridin 821.
Lajoux (H.), siehe: Grandval (A.).
Lajoux (H.) u. Grandval (A.), Quecksilbersalicylate 433.
Landolt (H.), Dampftensionen d. Fettss. 189. — Änderungen d. Gesamtgewichtes chemisch sich zersetzender Körper 315.
Lane (N. J.), Muter's Methode zur Analyse v. Fetten u. Ölen 396.
Lang (C.), siehe: Emmerich (R.).
Lang (L.), Best. d. Stickstoffs im Leuchtgase 773.
Lang (O.), Die vulkanischen Herde am Golfe v. Neapel 1026.
Lange (M.), Darst. von Azofarbstoffen, welche einen Diazosulfosäurerest enthalten 511*.
Lapraik (W.), Absorptionsspektra einiger Chromverbb. 5.
Laser (H.), Bacillus d. Mäuseseuche-Laser 282.
Laurie (A. P.), Mafsanalytische Best. d. Bleies 1106.
Lauth (Ch.), Carboxylierte Derivate des Dimethylanilins 1055.
Laves (E.), Anw. v. Bariumhydroxyd in der Butteranalyse 298. — Zuckerbest. mittels Phenylhydrazin 298.
Lawson (T. A.), siehe: Brooke.
Lea (M. C.), Natur gewisser Legg. 664. — Endothermische durch mechanische Kraft hervorgerufene Rkk. 905.
Léandre, Unters. d. Mehle 162.
Le Bel (J. A.), Polarimetrische Beobachtungen 708.
Le Blank (M.), Osmotischer Druck 929. — Elektromotorische Kräfte d. Polarisation 1046.
Lecco (M. T.), Bleiröhren für Wasserleitungen 867.
Le Chatelier (H.), Best. kleiner Mengen brennbarer Gase in der Luft 287. — Dissociation d. Calciumplumbats 417.
Ledden-Hulsebosch, siehe: Van Ledden-Hulsebosch.
Ledebur (A.), Trennung des Eisens von anderen Körpern 154. — Manganstahl 302. — Best. des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs 984.
Leduc (A.), Die Dichten einiger Gase u. die Zus. des W. 141.
Legay, Milchsterilisator 285.
Léger (E.), Benzoylcinchonin 455. — Siehe: Jungfleisch (E.).
Lehmann (F.), siehe: Günther (A.).
Lehmann (K. B.), Absorption v. giftigen Gasen u. Dämpfen durch d. Menschen 693. — Einfl. technisch und hygienisch wichtiger Gase u. Dämpfe auf d. Organismus 871. — Brotbereitung 1020.
Lehmann (M.), Gewinnung eines braunen Farbstoffes aus d. Schale d. Queenslandbohne 1040*.
Lehmbeck u. Mecke, Selbstthätige Spiritusgebläselampe 1074.
Leighton (A. E.), siehe: Hannay (J. B.).
Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel, Darst. v. Amidoazokörpern aus Diamidodiphenylmethanbasen 247*.
Lemberg (J.), Mikroskopischer Nachw. d. Eisens 336. — Zum mikrochem. Nachw. d. Eisens 887.
Lemoine (G.), Zers. d. Oxals. durch Ferrisalze 1002.
Lengfeld (F.) u. Stieglitz (J.), Derivv. v. Stickstoffhalogenverbb. 567.
Lenher (V.), siehe: Smith (E. F.).
Leo, Aluminium als Raffinierungsmittel für andere Metalle 302.
Leo (H.), Stickstoffausscheidung d. Diabetiker 603.

Leonhardt (A.) & Co., Darst. eines Orangefarbstoffes d. Akridinreihe 248*. — Darst. v. Orangefarbstoffen d. Akridinreihe 511*. — Darst. blauer, basischer Farbstoffe 552*. 990*. — Darst. eines orangeroten Farbstoffes d. Akridinreihe 990*.
Lepercq (G.), Rk. d. Brompropionsäureäthylesters mit Natriumnitrit 562.
Lépine (R.) und Metroz, Verschwinden d. Zuckers im normalen und im diabetischen Blut 377.
Leppla (A.), Grundgebirge d. pfälzischen Nordvogesen 882.
Lepsius (R.), Marmorstudien 835.
Le Roy (G. A.), Industrielle Best. d. Bors. in d. Boronatrocalciten 291.
Lesinsky (J.), siehe: Jannasch (P.).
Levi (E.), Diisonitrosobromisosafrol 646. — Siehe: Angeli (A.).
Lévy (L.), Alkoholische Gärung d. Topinambur 281.
Lewes (V. B.), Verbesserungen i. d. Glasbereitung 701*. — Darst. v. carburiertem Wasserstoff 702*. — Fabrikation von Leuchtgas 703*.
Lewinski (M.), siehe: Schröter (G.).
Lewis (W. J.), Turmalinkrystall 236.
Lewkowitsch (J.), Analyse d. Fette 840.
Lewy (M.), Verh. v. Cocain gg. Borax 867.
Leybold (W.), Mischung und Schichtung v. Gasen 172. — Best. d. Cyans in Gasreinigungsmassen 984.
Lidow (A.), Fähigkeit der ungesättigten freien Fettss., den Salpetrigsäurerest zu binden 195.
Liebermann (C.), Synthese d. Allozimmtsäure 325. — Theorie d. Beizfärbungen 342. — Optisch-aktive Zimmtsäuredibromide 369. — Additionen v. Natriumalkylat 474. — Siehe: Fischer (E.).
Liebermann (C.) und Hartmann (A.), Optisch-aktive Zimmtsäuredibromide 369.
Liebermann (L.), Lecithalbumin 649. — Chemische Vorgänge bei der Harnsekretion 657.
Liebermann (L.) und v. Bittó (B.), Nucleïns. 649.
Liebermann (L.) und Bugarszky (S.), Theorie d. wss. Lsgg. 904.
Liebreich (O.), Erwiderung auf die Angriffe d. Herrn J. D. Riedel 233.
Liebscher, Stickstofffrage 94.
Liesegang (R. E.), Ein neuer Photolyt 135. — Druckverfahren mit Chromaten 181. — Lichtempfindliche Manganverbb. 181. — Positivverfahren mit Chromaten 181. — Lichtempfindliche Substanzen 305. — Lichtempfindliche Molybdänverbb. 343. — Ein System d. Entwickler 343. — Neues Fixiermittel 634. — Photochemie d. Vanadins 635. — Zweck d. Natriumsulfits beim Entwickeln 685. — Tonen u. Fixieren 636. 1035. — Druckverfahren mit Zinnsalzen 636. 743. — Thiosinamin 1035. — Photochemie d. Antimons 1036. — Lichtempfindliche Farbstoffe 1116.
Liesenberg (C.) u. Zopf (W.), Froschlaichpilz 88.
Lieunigh (F.), Best. v. Alkaloiden 890.
Lifschütz (J.) u. Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Darst. einer für d. Bereitung v. Nitrocellulose geeigneten Cellulose 1015*.
Linde (O.), Chem. Unters. d. W. [1120].
Lindemann und Motteu, Nachweis der Alkaloide, d. Saccharins u. d. Salicyls. 295. — Trennung u. volumetrische Best. d. Bleies 1106.
Linder (S. E.), siehe: Picton (H. W.).
Lindet (L.), Industrie d. Phosphate und Superphosphate 114. — Einfl. d. Acidität d. Mostes auf d. Zus. d. Phlegmas 500.
Lindgren (W.), Goldlagerstätten vom Meadow-Lake 884.
Lindgren (W.) und Melville (W. H.), Sodalithsyenit 843.
Lindner (P.), Wachstum der Hefe auf festen Nährböden 533.
Lindsay (J. B.), siehe: Günther (A.).
Linebarger (C. E.), Existenz v. Doppelsalzen in Lsg. 185.
Ling (A. R.) u. Baker (J. L.), Halogenderivv. d. Chinons 1089.
Lipman-Wulf (L.), Eiweifszersetzung bei Chlorose 104.
Lippert (W.), Zers. d. Äther durch Wasserstoffss. 471.
Lippmann (E.) u. Fleifsner (F.), Pseudocinchonin 586. — Allocinchonin 823. — Isochinin u. Nichin 921.
v. Lippmann (E. O.), Soxhlet's neues Raffinationsverfahren 629.
Lissenko (K. J.), Einfluſs der Stärke d. Säure, welche zur Reinigung d. Naphtaöle diente, auf d. photometrischen Eigenschaften ders. 1118.
List, siehe: Fahlberg.
Liveing u. Dewar, Brechungsindices v. fl. Stickstoff u. fl. Luft 907.
Ljubawin (N. N.), Diastase 212.
Loczka (J.), Chem. Konst. d. Pyrits 387.
Lodter (W.), siehe: Bamberger (E.).
Löffler (F.), Mäusetyphusbacillus 282.
Löw (E.), siehe: Engler (C.).
Loew (O.), Ein natürl. System der Giftwrkgg. 759. — Siehe: Goebel (K.).
Loewe (C.), siehe: Spilker (W.).
Loewenherz (R.), Diphenylgruppe 1092.
Loewig (F.), Darst. von kohlensaurem Magnesiumaluminat 928*.
Lohmann, Mehlunters. 162.
Lohmann (P.), Salipyrin, Tolypyrin, Tolysal 233.
Looff, Prüfung d. Salpetersäure auf Jodsäure 393.

Looft (E.), Neue Holzölbestandteile 423.
Loose (A.), siehe: Krüss (G.).
Lopes (S.), Nachw. d. Cyanwasserstoffes 150.
Lorenz (R.), Kohlenstoffbest. im Stahl 290. 337. 394. 1115.
Lossen (W.), Entgegnung 432.
Lotti (B.), Kupfererze v. Monte castelli 726.
Louguinine (W.) und Kablukov (J.), Wärmeentwicklung bei d. Verb. v. Brom mit ungesättigten Substanzen der Fettreihe 9.
Louis (H.), Spez. Gew. v. Gold in Goldsilberlegierungen 913.
Love (E. G.), Abscheidungen von Kohle auf Gasbrennern 306.
Lüdert (H.), Hexametaphosphorsaure Salze 746.
Lüdy (F.), Siambenzoë 333. — Handelssorten d. Benzoë 615.
Lüpke (R.), Lichtabsorption mittels des Heintz'schen Lampenofens 673. — Verbrennung 677.
Luff (G.), Reduktionsgleichungen der nach Wein bestimmten Maltose u. Dextrose 166. — Siehe: Vogel (H.).
Lumière (A.) u. (L.), Photographie in d. natürl. Farben 182. — Druckverfahren mit Kobaltsalzen 635.
Lumière (A.) u. Seyewetz (A.), Einw. v. Natriumsulfit auf Amidophenolsalze 38. — Salze d. o-p-Diamidophenols und d. Triamidophenols mit organ. Säuren 436.
Lunge (G.), Relative Wirksamkeit von Absorptionsapp. 171. — Behandlung v. Fll. mit Gasen 251. — Kohlensäureapp. 345. — Handbuch d. Sodaindustrie [402]. — Gasvolumetrische Best. d. Kohlenstoffs in Stahl u. Eisen 496.
Lunge (G.) u. Bachofen (F.), Spez. Gewichte v. Chlorkalklsgg. 254.
Luquer (L. M.), Kakoxen 834.
Luther (R.), Ausdehnungsgesetz 1048. — Änderung d. Gefrierdrucks bei Lsgg. 1048.
Luxembourg (K.), s.: Michaelis (A.).
Luzi (W.), Berichtigung zu einer Abhandlung v. H. Moissan 387.
Lwoff (A.), Tabellen zur Reduktion von Gasvolumen für verschiedene Drucke 675.
Lyte (F. M.) u. Steinhart (O. J.), Darst. v. Chlor 508*.

M. (E.), Schwefelbest. 623.
Maas (Ph.), siehe: Smith (E. F.).
Maafsen (A.), siehe: Petri (R. J.).
Mac Bride (F.), siehe: Stone (W. E.).
Mac Elroy (K. P.) u. Bigelow (W. D.), Eosin zum Färben v. Tomaten 613.
Macfarlane (J.), siehe: Barr (R. L.).
Macfarlane (W.) u. Wilson (A.), Schnelle Best. v. Phosphor 145.
Mac Gregor (J.), s.: Frankland (P.).
Mach (H.), Abietins. 205.
Mackenzie (W. C.), Ägyptische G[illegible] u. Weizen 385.
Mac Leod (H.), Shenstone (W. A.), Ramsay (W.) u. Cundall (J. T.), [illegible] d. stillen Entladung auf Sauerstoff und andere Gase 907.
Mac Mahon (C. A.), Mikroskopische Analyse d. gesteinsbildenden Mineralien [illegible]. — Siehe: Bonney.
Macnair (D. S.), Quantitative Trennung d. Jods v. Chlor u. Brom 594.
Macwilliam (J. A.), Albumosefällung [illegible].
Maercker (M.), Düngerwert d. [illegible]pflanze 116. — Anw. d. Kalisalze für d. Anbau d. Zuckerrüben 121. — [illegible] eines Superphosphats und einer [illegible] Phosphorsäurelsg. 146.
Mager (H.), Konst. d. Suberons u. [illegible]ketone d. Pimelins. u. Azelains. [illegible]
Magnanini (G.), Der osmotische [illegible] 140. — Färbung d. Ionen 141. [illegible]
Magnanini (G.) und Bentivoglio, [illegible] Absorptionsspektren der Lsgg. [illegible] Chromoxalate d. blauen Reihe [illegible].
Magnus-Levy (A.), Größe des respiratorischen Gaswechsels unter d. [illegible] d. Nahrung 657. — Einw. v. Fo[illegible] auf Benzolsulfonamid 817.
Mahlke (A.), Thermostat 129. — [illegible] v. Temperaturen bis 550° 513.
Mahon (R. W.), Modifikation d. [illegible]chlorürmethode für maßanalyt. [illegible]best. 291.
Mai (J.), siehe: Jannasch (P.).
Majewski (H. A.), Darst. eines [illegible] ähnlichen Kunststeins aus Gips [illegible]
Maljean, Analyse v. Preßhefe [illegible].
Maljutin (E.), s.: Gabritschewsky [illegible]
Mallard (E.), Künstl. Periklas [illegible].
de Man (C.), Tuberkelbacillen [illegible].
Manfredi (L.), Volksernährung in [illegible] 766.
Mansfeld (M.), Unters. d. Honigs [illegible]
Maquenne, Zus. d. Honigtaues d. [illegible] 460. 692. — Tetrajodäthylen 711.
Marcacci (A.), Wrkg. d. Kohlens[illegible] auf das Keimen 376.
Marchetti (G.), 3-5-Dicarbopyrazol [illegible] — Siehe: Balbiano (L.).
Marchlewski (L.), Diffusionsgeschwindigkeit d. Rechts- und Linksweinsäuremoleküle 25. — Konst. d. Glykosid u. Rubiadin u. d. Rubiadins 280. [illegible] — Schwefelbestimmungsmethoden 492. — Existenzfähigkeit der salpetrigen Säure in wss. Lsg. 746. — S.: Schunck (E.).
Marck, siehe: Van d. Marck.
Marckwald (W.), Konst. d. Ringsystem[illegible] 33. — Amido- u. Nitroderivv. d. Pyridins 819. — Siehe: Wohl (A.).
Marfori (P.), Umwandlung der in d. [illegible] eingespritzten Ammoniaksalze 109[illegible].

:l (A. K.), Reitersicherung an anaschen Wagen 519.
:ownikoff (W.), Unters. d. Suberons . — Bereitung u. Eigenschaften d. rks. 860.
:ownikoff (W.) u. Reformatsky), Bulgarisches Rosenöl 973.
pmann, Unters. echter ätherischer : 499. — Neues Rohkresol 873.
r (J. E.), siehe: Harker (A.).
sh (J. T.) u. Gardner (J. A.), Einw. PCl_5 auf Camphen 268.
ius u. Van Aubel, Digitoxin 232.
on (A. T.), Darst. v. Mono-, Di- und ibenzylamin 751. — Piazin- (Pyrazin-) rivv. 751.
on (A. T.) u. Dryfoos (L. A.), Piazinrivv. 751. — Kondensationsprodd. aus hylendiamin und Derivv. d. Acetigs. 752.
sau (C.), siehe: Claus (A.).
sol (G.), Thermische Unters. d. Säureaktionen d. Camphers. 720.
ignon, siehe: Berthelot.
thews (Ch. G.) u. Forster (F. E. P.), nfl. einiger Salze d. Brauw. auf die ıs. d. Würze 804.
ıll (C.), siehe: Rupe (H.).
ımené (J.), Neues Kalihydrat 13. — hosphoralbuminate 108. — Darst. d. lonedats" (Formiats) v. Silber 421.
y (R.), Stoffwechsel im Fieber 948.
yer (A.), Verschiedene Schmetterlingsütter als Stickstoffsammler 618.
yer (F.), siehe: Witt (O. N.).
acham (C. S.), siehe: Briant (L.).
cke, siehe: Lehmbeck.
dicus (L.), Kurze Anleitung zur echnisch-chem. Analyse [504].
ldola (R.), siehe: Thorpe (T. E.).
ldola (R.) u. Burls (F. B.), Eine m-Azoverb. 202.
ıldola (R.), Hawkins (E. M.) u. Burls F. B.), Azoverbb. d. o-Reihe 264. 440.
ıldola (R.) und Streatfeild (F. W.), ?eridervv. d. Naphtalins 575.
ılikow (P.), Chem. Analyse d. Wawiloff'chen Meteorits 621.
ılikow (P.) u. Schwalbe (Ch.), Grofs-iebenthal'scher Meteorit 245.
ılville (W. H.), siehe: Lindgren (W.).
:nozzi (A.) und Pantoli (A.), Umwandlungsprodd. d. normalen α-Aminovalerians. 1050.
ente (A.), Pneumatischer Wasserstandsanzeiger 740.
erck (E.), Subkutane Injektionen mit organ. Fll. 105. — Darst. d. Acetyl-, beaw. Propionylverbb. d. p-Oxyphenylurethane 600*. — Asaprol 876. — Darst. eines leicht verdaulichen Eisenpräparates aus Blut 1016*.
Mering (J.), Funktion d. Magens 659.
Mertons (K. H.), Einfl. d. Calciumchlorids auf d. Fällung d. Bleies als Sulfid 156.
Meslans (M.), Best. d. spez. Gew. der Gase 788.
Mesnard (E.), App. zur Best. d. Geruchs-Intensität d. Parfüme 374.
Messinger (J.), siehe: Kehrmann (F.).
Metcalf (W. V.), Zers. von Diazoverbb. 203.
Metroz, siehe: Lépine (R.).
Meulenhoff (J. S.), Einige Oxyäthyl- u. Vinylverbb. 761. 1065. 1099.
Meunier (St.), Meteoreisen v. Augustinowka 245. — Siehe: Daubrée (A.).
v. Meyenburg (F.), Synthese von α-Phenylindoxazen 265.
Meyer (F.), Elementare Zus. d. Hundeharnes 542. — Schwefelbest. in regenerierter Gasreinigungsmasse 733. — Umgeänderter Kipp'scher App. 789.
Meyer (H.), siehe: Harnack (E.).
Meyer (L.), Luftthermometer 1. — Magnesiumdiphenyl 43. — Vortrag d. anorgan. Chemie nach d. natürl. Systeme d. Elemente 252. — Darst. d. Paraffine 796.
Meyer (R.), Konst. der Fluoresceïnkörper 646.
Meyer (R.) u. Saul (E.), Verb. d. Phenylhydrazins zu Laktonen 202. — Hydrol d. Xanthons 209.
Meyer (Th.), Phosphorsaures Kali als Dünger 876.
Meyer (V.), Indoxazengruppe 204. — Herrn Willgerodt zur Antwort 805. — Siehe: Askenasy (P.). — Siehe: Bodenstein (M.). — Siehe: Hartmann (Ch.).
Meyer (V.) und Riddle (W.), Schmelzpunkte anorgan. Salze 1079.
Meyer jun. (L.), Phenazon 918.
Meyerhoffer (W.), Zahl d. gesättigten Lsgg. bei Doppelsalzsystemen 5. — Kryohydratische Quintupelpunkte 139. — Hydrattheorie 1076.
Michael (A.), Einw. v. Diazobenzolimid auf Acetylendicarbonsäuremethylester 440.
Michaelis (A.), Einw. v. Thionylchlorid auf Benzylamin 814. — Phenyl- und Tolylhydrazin 918.
Michaelis (A.) u. Jacobi (W.), Thionylamine ungesättigter Basen 814.
Michaelis (A.) und Luxembourg (K.), Derivv. d. unsymmetrischen Allylphenyl- u. Allyltolylhydrazins 917.
Michaelis (A.) u. Schröter (G.), Thionylbenzylhydroxylamin 813.
Michaëlis (W.), Involuta latet in alto veritas 742.
Michel (L.), Künstl. Darst. d. Rutils 1024. — Neue Mineralspezies aus Bamle 1025.
Michel (O.), Stickstoffwasserstoffsäure u. Azoimide 935.
Michel (O.) u. Grandmougin (E.), m-

Nitro-o-kresol 967. — Einw. v. Ammoniakgas auf einige Superoxyde 1080.
Micko (K.), Aprikosen-, Kirschen-, Pflaumen- u. Pfirsichkernöl 108.
Mierau (F.), Nachw. fermentativer Prozesse bei reifen Bananen 535. — Invertase in Bananen 681.
v. Miller (W.) u. Kiliani (H.), Kurzes Lehrbuch d. analytischen Chemie [506].
v. Miller (W.) und Plöchl (J.), Amidoxylss. 325.
Milliau (E.), Reinheitsprüfung v. Coprah- u. Palmöl 169. — Methoden d. Prüfung v. Fetten u. Ölen 497.
Mills (E. J.), siehe: Barr (R. L.).
Minunni (G.) u. Ortoleva (G.), Konst. d. Amidderivv. d Hydroxylamins 1055. — Benziloxime 1056.
Miolati (A.), Merkaptothiazol 426. — Parafuchsin 437. 572. — S.: Hantzsch (A.). — Siehe: Werner (A.).
Mitchell (C. A.), Schwarze Varietät d. Antimontrisulfids 254.
Mittelmann (B.), Reinigung v. Saft durch pulverförmiges Kalkhydrat 1114.
Mittelmeier (V.), siehe: Scheibler (C.).
Modica (O.), Einw. d. Äsculins auf d. Organismus 660.
Möhlau (R.) und Berger (R.), Phenylnaphtaline 75. — Einführung d. Phenylgruppe in cyclische Verbb. 801.
Möhlau (R.) und Fritzsche (E.), Eine neue Bildungsweise von Akridinfarbstoffen 46.
Möller (M.), Elektrizität u. Magnetismus [401].
Mörbitz (J.), Rhabarberwurzel aus Bessarabien 234.
Mörner (C. Th.), Proteïnsubstanzen in d. lichtbrechenden Medien d. Auges 219. 942. — Wirkungsart d. Eisenmittel 225.
Moissan (H.), Best. d. Bors 151. — Verflüchtigung v. Kiesels. u. Zirkon 190. — Darstell. einiger schwer schmelzbaren Metalle im elektrischen Ofen 193. — Metreisen v. Ovifak 245. — Schmelzung u. Verflüchtigung durch den elektrischen Bogen 410. — Einw. d. elektrischen Bogens auf Diamant, amorphes Bor u. krystallisiertes Silicium 908. — Darst. u. Eigenschaften d. krystallisierten Siliciumcarbids 909.
Moitessier (J.), s.: Bertin-Sans (H.).
Molengraaff (G. A. F.), Erz- u. Mineralvorkommen in Transvaal 1022.
Molinari (E.), Stereochemie oder Motochemie 559.
Molisch (H.), Nachw. d. Indikans in d. Pflanze 667.
Moll (F.), siehe: Nietzky (R.).
Mond (L.), Metallcarbonyle 191.
Monfort (W.), siehe: Anschütz (R.).
Montefusco (A.), Milch in Neapel 768.
Moor (C. G.), siehe: Allen A. H.
Moore (G. D.) u. O'Regan (D. F.), v. Chlor- u. Brombenzoësäureanhydrid 938. — Bildung substituierter Phenone 938.
Moore (Th.), Unters. v. Zimmern 28.
Morgan (J. J.), siehe: Parry (J.).
Mori (Y.), siehe: Kellner (O.).
Moritz (J.), Reblaus 604.
Moroziewicz (J.), Synthese d. Mineral d. Hauyngruppe 836.
Morris (J.), Darst. v. krystallisierter Thonerde 509*.
Morse (F. W.), Einfl. d. Futters auf Zus. d. Butter 386.
Moses (A. J.), Ettringit u. Alabandin — Mineralogische Notizen 830.
Mosso (U.) und Faggioli (F.), Physiologische Wrkg. d. Phenokolls 1092.
Motteu, siehe: Lindemann.
Moureau, Akrylsäureanhydrid 57. — Einw. d. Akrylchlorids auf Alkohole u. Phenole 257. — Substituierte Akrylamide 258. — Akrylnitril 256.
Moureu (C.), Darst. d. Akryls. G. — Akrylamid 66.
Mourlot (A.), Analyse einer [illegible] haltigen Steinkohle 1102.
Moyer (J. B.), siehe: Smith (E. F.).
Mügge (O.), Krystallform eines [illegible] triklinen Doppelsalzes $MnCl_2KCl.2$ 794.
Mühlhäuser (O.), Technologie d. Carborundiums 626. — Kohlenstoffverbb. d. Elemente 697. — Borkarbid 7. — Carbide d. Siliciums 933. — Analyse v. Siliciumcarbid 934.
Müller, Chem. Einfl. d. Lichts auf d. Jodoform 234.
Müller (A.), siehe: Töhl (A.).
Müller (C.), Nachw. maskierten Eisens in d. Pflanze 155.
Müller (J. A.), Best. d. Titers d. fixen u. flüchtigen Säuren d. Weins 481.
Müller (M.), Ein zuverlässiger Destillierapp. 3. — Glycerin als Heizfl. 3.
Müller (P. Th.), siehe: Hausser (J.).
Müller (W.), Künstl. Bildg. v. Eisenglanz u. Magnetit in d. Eisenrückständen d. Anilinfabriken 619.
Münch (G.), Amidoxylisobuttersäure 325.
Muirhead (A.), siehe: Abel (J. J.).
Mulder (E.), Eine v. d. Weins. abgeleitete Ketonverb. 529. 644.
Mullerus (J.), Elektrolytische Reduktion v. Indigo 864.
Mulliken (S. P.), Neue Klasse organischer Elektrosynthesen 562.
Munroe (Ch. E.), Modernes Schießpulver 306. — Relative Empfindlichkeit v. Explosivsubstanzen 307.
Munsche, Scheinbare Salicylsäurevert. 3

ay (T. S.), siehe: Japp (T. R.).
i (U.), Aktive Bestandteile d. Dor
ia contrajerva 940.
mann (W.), Reindarst. v. Rubidium-
en 13. — Darst. v. Bariumperman-
at 15. — Berichtigung 254. — Roter
sphor 413.
mann (W.) u. Schäfer (J.) Selen 9.
s (J. E.), Volumenometer 554.

zari (A.), Osmotischer Druck 316.
oka (M.), siehe: Kellner (O.).
ansouty (M.), Fälschungen in Frank-
h 872. — Fälschung v. Zimmt 950.
eralski (B.), siehe: Bischler (A.).
jukow (A.), Analyse d. Phosphorite

(J. U.), Acetessigäther 563. — 1,3-
ketone 967.
ri (G. B.), Basalte d. Euganeen 885.
zel (E.), Titerstellung von Säuren
tels Natriummetall 493.
encki (M.), Zus. d. Hämatins und
matoporphyrins 95.
encki (M.) und v. Heyden Nachf.
), Darst. v. Salolen 128*. — Darst.
Xylenolsalol 856*.
ler (J.), Beurteilung d. Weine 179.
Chem. Beurteilung d. Weine 342.
bauer (H.), Best. d. Phosphors. 494.
bert (E. W.), Ganggeologische Ver-
ltnisse bei Himmelsfürst, Fundgrube
i Freiberg 727.
burger (A.), Unters. d. Honigs 164.
feld (C. A.), Schweinefett 778.
mann (B.), Nachw. d. Ammoniaks
t Nessler'schem Reagens 337.
mann (J.), Konservierung d. Milch
)9. — Siehe: Frehse (F.).
mann-Wender, siehe: Wender.
kel (E.), Graphochem. Rechnen 188.
Ermittelung d. stereochem. Winkel-
5ßen auf krystallographischem Wege
8. — Farbenreaktion zwischen Phenyl-
drazin u. Lignin 736. — Farbenrkk.
Hydrazinsulfats auf Lignin 736. —
rbenrkk. v. Aminen und Aldehyden
8. — Räumliche Anordnung im Mole-
l 904.
olle (A.), Best. d. Gesamtbroms im
rn 1032.
dermayer (M.), Kanalisation Mün-
ens 766.
derstadt, Fälschungen in Deutsch-
nd 112. — Unters. v. Chilisalpeter 289.
mentowski (S.), Synthesen d. Chino-
iderivv. 939.
nhaus, Bildg. d. violetten Pflanzen-
rbstoffe 973.
tzky (R.) u. Moll (F.), Dinitrobrenz-
ttechin 805. — Derivv. d. Phloroglucins
7.

Nijland (A. H.), Abtöten d. Cholerabacillen in W. 1018.
Nilson (G.), Kohlehydrate d. Flechten 942.
Nishimura (T.), Wasserbacillus 1007.
Nisius (J.). Fettgehalte d. Milch 110.
Nissenson (H.), Trennung d, Bleies von Kupfer durch Elektrolyse 1103.
Nissenson (H.) u. Rüst (C.), Einrichtung d. elektrolytischen Laboratoriums der Aktiengesellschaft zu Stollberg 493.
Nitzberg (J.). siehe: Polonovsky (M.).
Noad (J. R.), siehe: de Ferranti (S. Z.).
Nobbe (F.) u. Hiltner (L.), Wodurch werden die knöllchenbesitzenden Leguminosen befähigt, den freien atmosphärischen Stickstoff für sich zu verwerten? 651.
Noerdlinger (H.), Desinfektion 856*.
v. Noorden (C.), Salzsäurebest. im Mageninhalt 393.
v. Noorden u. Dapper, Eiweifsumsatz bei Entfettungskuren 99.
v. Noorden u. Kayser, Die eiweifsersparende Kraft d. Fettes 97.
v. Noorden und Krug, Die Fleischmast d. Menschen 98.
v. Noorden u. Vogel, Der Stoffwechsel bei Gichtkranken 99.
Nordenskiöld (G.), Unters. d. Schneekrystalle 1025.
de Norwall (F. K.), siehe: Einhorn (A.). — Siehe: Skraup (Z. H.).
Nothwang (F.), Fleisch 871.
Noyes (A. A.), Wasserstoffionabspaltung bei d. sauren Salzen 140. — Best. der elektrolytischen Dissociation v. Salzen 904.
Noyes (A. A.) u. Clement (A. A.), Elektrolytische Reduktion d. Nitrobenzols 37.
Nugues (A.), Melassebildende Salze 1114.
Nursey (P. F.), Fabrikation v. Bleiweifs 301.
Nufsbaum (H. Ch.), Trockenverhältnisse d. Neubauten 605.

Oberholtzer (V.), siehe: Smith (E. F.).
Obrutschew (W. A.), Gebirgsland von Olekma-Witim 842.
Oebbeke (K.), Topas im Fichtelgebirge 1023.
Oechsner de Coninck, Diagnose der Amidobenzoës. 437.
Öhler (K.), Erzeugung v. Anilinschwarz auf Wolle 510*. — Darst. von orangen Azofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfos. 990*. — Darst. von blauschwarzen Azofarbstoffen aus d. $\alpha_1\alpha_2$-Amidooxynaphtalin-$\beta_2\beta_3$-disulfos. 990*.
Oertel (M. J.), Milchkuren bei Kreislaufstörungen 762.
Oertl (A.). Safranfälschung 949.

Offermann (H.), Nachw. u. Best. d. Rhodans im schwefels. Ammoniak 546.
Offret (A.) u. Gonnard (F.), Axinit v. Oisans 979.
Ogier (J.), siehe: Brouardel (P.).
Ohlmüller, Wasserversorgung der Stadt Magdeburg 490.
Oliveri (V.), Verfälschung d. Olivenöles 492.
Oliviero, siehe: Bouchardat (G.).
Ollendorff (A.), Neue Eiweifsproben 158.
O'Regan (D. F.), siehe: Moore (G. D.).
Orndorff (W. R.) u. Hopkins (C. G.), Zers. von Diazobenzolsulfat in Isoamylalkohol 569.
Orndorff (W. R.) u. White (J.), Molekulargewicht v. Wasserstoffsuperoxyd u. v. Benzoylsuperoxyd 188. 315.
Orton (E.), Druck d. Ölgase 728.
Ortoleva (G.), siehe: Minunni (G.)
Osborne (Th. B.) u. Voorhees (C. G.), Proteïnsubstanzen d. Weizensamens 587.
Ossowsky (N. P.), Nachw. u. Inversion d. Rohrzuckers im Wein 1106.
Osterhelder (F.), Amidoxyl-n-valerians. 325.
Ostwald (W.), Leitung der Elektrizität durch Metalle 5. — Thermochemie der Ionen 7. — Der Erfinder d. Methode d. Schwebens zur Dichtebest. bei festen Körpern 520.
Otto (R.), Abhängigkeit chem. Rkk. v. d. Ggw. d. W. 792.
Otto (R.) und Tröger (J.), Nichtexistenz d. phenylunterschwefligen Säure 43.
Ouvrard (L.), Arsen- u. Antimonchlorosulfide 351. — Jodosulfide v. Arsen u. Antimon 413.

Paal (C.), Untersalpetrige Säure 10.
Packard (R. L.), Aluminium 628. 846.
Pässler (J.), Wanderung d. org. u. anorg. Bestandteile d. Rotbuche während d. ersten Entw. d. Triebe 652. — Futterwert d. Blätter, Triebe u. schwächsten Zweige verschiedener Laub- u. Nadelhölzer 654.
Päfsler (J.), siehe: v. Schröder (J.).
Palladino (P.), Sorten löslichen Gummis 428. — Coffearin 721.
Palmaer (W.), siehe: Ångström (K.).
Palmer (A. W.) und Grindley (H. S.), Oxydation v. Pentamidobenzol 970.
Panfiloff (J.), Pentahydrate d. Jod- und Bromnatriums 910.
Pannwitz, Gefäfsverschluſs für Sterilisierungszwecke 284.
Pantanelli (D.), Eocäne Serpentintuffe v. Emilia 840.
Pantoli (A.), siehe: Menozzi (A.).
Pařížek (A. P.) u. Šule (O.), Anww. d. Raoult'schen Gesetzes 186.
Parks (R. M.), Einw. v. Methylalkohol auf p-Diazo-o-toluolsulfos. 203.
Parkinson (J. H.), Gewinnung v. Sauerstoff aus d. Luft 702*.
Parmentier (F.), Ursprung des in d. Luft enthaltenen Natriumsulfats 238.
Parry (J.) u. Morgan (J. J.), Analyse v. Eisen u. Stahl 155. 292.
Parsons (Ch. A.), Verss. mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen u. unter starken Drucken 712.
Pasqualini (A.) Sintoni (A.), Dreijährige Kulturverss. mit Weizen u. Klee 385
Passmore (F. W.), siehe: Helbing (H.).
Passy (J.), Geruch d. Körper d. Fettreihe 135.
Patein (G.), Quecksilberoxyd 1068.
Paterson (E. J.), siehe: Hermite (E.).
Pattinson (J.) u. (H. S.), Best. v. Arsen u. Phosphor 290.
Patry (E.), siehe: Pictet (A.).
Paul (L. G.), siehe: Read.
Payne (H. L.), Heizwert d. Gase 183.
Peacock (J. C.), siehe: Trimble (H.).
Pears jun. (A.), Zus. einer Juteprobe 307. 503.
Péchard (E.), Verbb. fl. Molybdate mit SO_2 357. — Verbb. d. Oxala. mit Titans. u. Zinns. 357. — Verbb. d. selenigen Säure mit d. Molybdaten 421.
Péchard (R.), Verbb. d. Molybdate mit schwefliger u. seleniger Säure 1001.
v. Pechmann (H.), Oxydation d. Hydrazone 47. — Siehe: Henry (P.).
Pekelharing (C. A.), Das Pepton Kühne's 229.
Pélabon (H.), Absorption d. Selenwasserstoffs durch Selen 189.
Pelikan (H.), Best. des Zuckers in der Zuckerrübe 239.
Pellet (H.), Best. d. Zuckers in d. Zuckerrübe 739.
Penfield (S. L.), Krystallisierter Bertrandit 725. — Pentlandit 832. — Canfieldit 833. — Mineralien aus d. Mangangruben v. St. Marcel 977.
Penrose (H. A.), Verbesserungen in der Behandlung zinkhaltiger Gold- u. Silbererze 702*.
Perkin (A. G.), Hexanitroxanilid 572. — Bestandteile des indischen Farbstoffes Kamala 589.
Perkin (A. G.) und Hummel (J. J.), Farbstoffe von Rubia sikkimensis 1062. — Farbstoffe u. andere Bestandteile d. Chaywurzel 1063.
Perkin (W. H.), siehe: Thorpe (T. E.).
Perkin jun. (W. H.), Sulfocamphyls. 50. — Tetramethylenderivv. 916. — Siehe: Haworth (E.).
Perkin jun. (W. H.) und Révay (G.), Synthese d. Indens und des Hydrindens 919.

Perrier (G.), Metallorg. Verbb. der aromatischen Reihe 43. 119.
Pesci (L.), Vom Dimethylanilin abstammende Merkurammoniumbasen 571.
Petermann (A.) u. Graftiau (J.), Zus. d. Atmosphäre 710.
Petersen (J.), Best. des Hydrazins in Hydrazinsalzen 894.
Petrenko-Kritschenko (P.), Palladiumsulfide 416.
Petri (R. J.), Leitungswasser der Stadt Bernburg 604.
Petri (R. J.), u. Maafsen (A.), Schwefelwasserstoffbildg. aërober Bakterien 534.
Petersen (P. V. F.), siehe: Friis (F.).
Peters (C. A. F. O.), siehe: Fischer (J. P.).
Petersen (E.), Doppelhalogenverbb. des Goldes 415.
Petersen (H.), Jodindikator 391.
v. Pettenkofer (M.), Die Cholera von 1892 in Hamburg 870.
Pettersson (O.), Darst. v. wasserfreien Chloriden d. seltenen Erdmetalle 14.
Pettersson (O.) u. Smith (A.), Best. v. Kohlenstoff im schmiedbaren Eisen und Stahl 149. 496.
Peyrot (F.), siehe: Féré (Ch.).
Pfaff (F.), Oleo de Tamacoaré 616.
Pfahler (H.), Meteorit v. Barbotan und l'Aigle 1080.
Pfeiffer (L.), siehe: Eisenlohr (L.).
Pfeiffer (R.) und Wassermann (A.), Das Wesen d. Choleraimmunität 91.
Pflüger (E.), Gesetze d. Eiweifsstoffwechsels 222.
Philips (A.), siehe: Gräbe (C.).
Phillippon (G.), Einw. v. komprimiertem Sauerstoff und komprimierter Luft auf Warmblüter 97.
Phinney (J. I.), Behandlung v. Bariumsulfat bei d. Analyse 288.
Phipson (T. L.), Vegetation in Wasserstoff 376. — Ursprung d. Sauerstoffs in d. Atmosphäre d. Erde 412. — Chem. Geschichte d. Atmosphäre 641.
Phookan (R. D.), Verdampfungsgeschwindigkeit v. Körpern in verschiedenen Atmosphären 792.
Pichard (P.), Gröfsere Assimilierbarkeit d. Salpeterstickstoffs d. frisch gebildeten Nitrate 461.
Pickering (S. U.), Hydrate d. Hydroxyde v. Natrium, Kalium u. Lithium 12. — Gefrierpunkte v. Chlornatriumlsgg. 140. — Hydrate d. Bromwasserstoffs 253. — Unters. d. Eigenschaften einiger konz. Lsgg. 557. — Gefrierpunkte v. Natriumchloridlsgg. 792. — Hydrate der Jodwasserstoffs 993.
Pickersgill (N.), siehe: Kehrmann (E.).
Pickles (R. H.), Aluminium-, Eisen- und Chrombeizen 127*.
Pictet (A.) u. Krafft (G.), Chlorjodide d. org. Basen 81.
Pictet (A.) u. Patry (D.), Phenanthridon 819.
Pictet (R.), Allgemeine Methode d. chem. Synthese 137.
Picton (H. W.) und Linder (S. E.), Darst. v. Zinnober 702*.
Pierini (P.), siehe: Fubini (S.).
Piesse (S.), Chemie d. Parfüme [400].
Pieszczeck (E.), Prüfung d. Salpeters. auf Jods. 337.
Pinkus (G.), Penthiazoline 47. — Siehe: Gabriel (S.).
Piner (A.), Nikotin 277. — Sauerstofffreie Pyrimidine 811. — Einw. v. Hydrazin auf Imidoäther 812. — Konst. d. Nikotins 823.
Pinnow (J.) u. Pistor (G.), Einw. von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin 200.
Pionchon, Unvollkommene Oxydation d. Aluminiums 643.
Pistor (G.), siehe: Pinnow (J.).
Pitsch (O.), Ob salpetersaure Salze für d. Entw. d. landwirtschaftlichen Kulturgewächse unentbehrlich sind 122.
Pizzighelli (G.), Photographie für Anfänger [401].
Plaats, siehe: Van der Plaats.
Plagge u. Trapp, Methoden d. Fleischkonservierung 284.
Plancher (G.), p-Chlorbromcymol 645. — p-Bromthymol 646.
Plöchl (J.), siehe: v. Miller (W.).
Plugge (P. C.), Unters. einiger niederländisch-ostindischer Pflanzenstoffe 761. — Toxische Wirkung von Hypaphorin 946.
Poehl (A. W.), Wrkg. d. Spermins als physiologisches Tonicum auf d. Autointoxikationen 975. — Wrkg. v. Spermin auf d. Oxydationsprozesse im Organismus 1099.
Pohl (J.), Oxydation d. Methyl- u. Äthylalkohols im Tierkörper 880.
Pokorny (J.), Bildg. v. Azofarbstoffen auf d. tierischen Fasern 848. — Einw. d. Lichtes auf d. mit Naphtalin präparierten tierischen Fasern 848.
Polak (J.), Ehrlich'sche Rk. auf Harn im Trinkwasser 1106.
Polenske (E.), Unters. einiger Konservierungsmittel für Fleisch und Fleischwaren 498 — Fettbest. in verschiedenen Mehlsorten 671.
Pollak (J.), Amidoderivate des Phloroglucins 681.
Pollard (W.), siehe: Hutchinson (A.).
Polonovsky (M.) und Nitzberg (J.), Färben mit Indigo, kombiniert mit anderen Farbstoffen 699.
v. Poncet, Filtriertrichter 705.

Ponzio (G.), Zus. d. Rüböls 1085. -- Siehe: Fileti (M.).
Pope (W. J.), siehe: Kipping (F. S.).
Popp u. Becker. Verarbeitung erhitzter Milch 768.
Posner (Th.), Styrylamin 435.
Potilitzin (A. L.), Bedingungen zur Bildg. übersättigter Lsgg. 185. — Struktur d. Nitroverbb. u. d. Stickstoffoxydes 190. — Zur Frage v. d. ungesättigten Lsgg. 468. — Das Semihydrat d. Calciumsulfats 470.
Poulenc, Fluoride d. Kupfers 356.
Prager (A.), siehe: Stern (J.).
Prager (A.) und Stern (J.), Verseifung v. Fetten 340.
Prausnitz (W.), Eiweifszers. beim Menschen während der ersten Hungertage 221. — Abstammung des beim Phloridzindiabetes ausgeschiedenen Zuckers 224. — Ausnutzung gemischter Kost 758.
Prelinger (O.), Chemie d. Mangans 561.
Price (J.), Behandlung von Abwässern 126*.
Priest (M.), siehe: Shenstone (W. A.).
Přiwoznik (E.), Vork. v. Tellur u. dessen Gewinnung aus seinen Erzen [1120].
Proskauer (B.), Berliner Leitungswasser 225. — Bleiaufnahme durch Quellwasser 227.
Prud'homme, Direkte Erzeugung künstlichen Indigos auf d. Faser 1115. — Anw. der Chinonoxime zu Dampffarben 1115.
Prud'homme und Rabaut (C.), Konst. der Farbstoffe der Fuchsingruppe 437. 684.
Puchner (H.), Kohlensäuregehalt der Atmosphäre 348.
Pugliese (A.), Synthetische Prozesse in fastenden Tieren 462.
Pukall (W.), Thonfilter 62.
Pulfrich (C.), Totalreflektometer [401].
Pulvermacher (G.), Formaldehyd 1002.
Pum (G.), Einw. von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureester 680.
Purdie (T.), Zerlegung der Milchsäure in ihre optisch-aktiven Komponenten 966.
Purgotti (A.), Reduktionsprodd. d. Benzilhydrazons 1055.
Purjewicz (K.), Wrkg. d Lichtes auf d. Atmungsprozefs bei den Pflanzen 95.
Pychlau (E.), siehe: Claus (A.).

Rabaut (C.), siehe: Prud'homme.
Raehlmann (F.), Scopolaminum hydrobromicum 947.
Raffin, Chemische Analyse des Pfeffers, Unters. der Verfälschung mit Paradieskörnern 613.
Rahmer (A.), Tinktionsphänomen des Cholerabacillus 459.
Raikow (P. N.), Selbstthätige Vorrichtung zum Filtrieren 1073.
Ramsay (W.), Verb. trockner Gase 251.
Ramsay (W.), siehe: Mac Leod (H.).
Ramsay (W.) und Shields (J.), Siedepunkt und Schmelzpunkt von Stickoxydul 318. — Molekularaggregation v. Fll. 708. 1043.
Randall (W. W.), Doppelchloride v. Blei und Ammonium 561.
Ranwez, Best. der Alkaloide 737. 890.
Raudnitz (R. W.), Resorption alkalischer Erden im Verdauungstrakt 381.
Rauer, Giftigkeit der Exspirationsluft 868.
v. Raumer (E.), Gehalt reiner Pfeffersorten und Pfefferschalen an Cellulose 607.
Rave (P.) u. Tollens (B.), Pentaerythrit 527. — Lakton aus Formaldehyd und u. Lävulins. 528.
Ravizza (F.), Einw. v. Calciumsulfit und Kaliumdisulfit auf d. alkoholische Gärung 847.
Raynaud (Th.), Darst. v. Soda u. Chlor 173.
Rayner (G. H.), siehe: Webb jun. (G.).
Read, Holliday & Sons, Färben und Bedrucken von Wolle u. anderen Textilstoffen 509*.
Read, Holliday & Sne. u. Paul (L. G.), Anw. v. Nitrosoverbb. für die Färbung tierischer Faser 127*.
Read jun. (W.), Darst. eines Lösungsmittels für Schellack u. ähnliche Harze 406*.
v. Recklinghausen (M.), Das neue Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° 313.
Recknagel (G.), Differenzialmanometer 674.
Recoura (A.), Chromodi- und Chromotrischwefels. und Chromosulfochromsäure 255. — Chrompyroschwefelsäure 414. — Pyrosulfochromsäurehydrat 414.
Redwood (B.), Clowes (F.) u. Waters (S.), Best. v. brennbaren Gasen in der Luft 126*.
Reed (L.), Kapillare Trennung gelöster Substanzen 138.
Reformatsky (A.), siehe: Markownikoff (W.).
Rehsteiner (H.), Einfl. d. Wasserbakterien auf d. Cholerabacillus 1008.
Reimer, siehe: Haarmann.
Reinsch (P. F.), Gerben mit Eisenoxychloridchlornatrium 1015*.
Reischle (A. K.), Neue Alkaliborate 355. — Siehe: Krüss (G.).
Reinitzer (B.), Künstl. Trona 953.
Reiset, Wassergehalt des Ackerbodens 118.
Reifsert (A.), Prodd. d. Einw. d. Anilins auf Dibrombernsteinsäure 434. — Di-ty-

amidopropyl)essigs. 818. — Siehe: Junghahn (A.).
v. Rekowski (L.), Physiologische Wrkg. d. Methylmerkaptans 382.
Remmler (W.), siehe: Jannasch (P.).
Remsen (I.), Anorganische Chemie [638]. — Einleitung in d. Studium d. Kohlenstoffverbb. [638].
Renk, Verh. d. Cholerabacillen im Eise 217. — Das Auer'sche Gasglühlicht, vom hygienischen Standpunkt beurteilt 305. Fettausscheidung aus sterilisierter Milch 695.
Rennie (E. H.), Farbstoffe von Drosera Whittakeri 757.
Retgers (J. W.), Sublimationsprodd. des Arsens 641. — Umwandlung d. gelben Phosphors in roten 993. — Krystallsystem d. Zinnjodids 1000.
Reuss (W.), Kreolin 601.
Révay (G.), Inden und Hydrinden 326.
Révay (G.), siehe: Perkin jun. (W. H.).
Reverdin (F.), Neue Farbstoffe und ihre Anw. in der Färberei 550. 1115.
Reverdin (F.), und de la Harpe (Ch.), Amidonaphtolsulfoss. 275.
Reychler (A.), Angebliche Diffusionsfähigkeit gewisser Gase durch eine Kautschukmembran 250. — Neue Darst. d. Harnstoffs 259.
Rheineck (H.), Turmalin 770. — Axinit 1023.
Richards (Th. W.), Neubest. d. Atomgewichts d. Bariums 13.
Richardson (A.), Einfl. des Lichtes auf d. Verhinderung d. Fäulnis organ Fll. 61. 690. — Einw. von Licht auf Phenol 199.
Richardson (F. W.), Konst. der Seide 211.
Richmond (H. D.), Siedepunkte v. Salzlsgg. 138. — Unterscheidung zwischen abnormer und gefälschter Milch 1107.
Richmond (H. D.) und Boseley (L. K.), Wrkg. d. Hitze auf Milch 158. — Analyse der kondensierten Milch 598. — Nachw. der Verfälschung frischer Milch mit kondensierter 598.
Richter (M. M.), Benzinbrände [400].
Riddle (W.), siehe: Meyer (V.).
Rideal (S.), Schwefelsäurehydrolyse des Butterfettes 598.
Rideal (S.) und Bult (H. J.), Anw. von Natriumsuperoxyd zur Wasseranalyse 1081.
Riedel (J. D.), Darst. d. p-Amidobenzoësäureester des Guajakols und Eugenols 128.* — Salipyrin, Tolypyrin u. Tolysal 233. — Darst. v. p-Äthoxyphenylhydrazin u. p-Äthoxyhydracetin 408*. — Darst. von Di-p-anisylguanidin 464*. — Darst. von p-Methoxy-phenyldimethylpyrazolon 784*. — Darst. von p-Methoxyphenylhydrazin u. p-Methoxyhydracetin 1015*.
Rietschoten, siehe: Van Rietschoten.
Rigaux (E.), Kondensierte, konservierte und sterilisierte Milch 606.
v. Rigler (G.), Desinfektion mittels Ammoniakdämpfen 282.
Rijn, siehe: Van Rijn.
Ringel (T.), Keimgehalt der Frauenmilch 695.
Ritter (A.), siehe: Cremer (M.).
Ritter (E.), siehe: Duparc (L.).
Roberts (Ch. F.), Reduktion v. Salpetersäure durch Ferrosalze 559. — Best. v. Chloraten und Nitraten u. v. Nitriten u. Nitraten 734.
Roberts-Austen, Einfl. von Arsen und Wismut auf Kupfer 176.
Rochard, Fälschungen in Frankreich 286.
Roechling (A. A.), Reinigung der Spüljauche 106.
Rogers (W. A. C.), Darst. von aktivem Amylalkohol und aktiver Valeriansäure aus Fuselöl 713.
Rogow (M.), Volumänderungen in Lsgg. 316.
Rohner (J.), Darst. von Farbstoffen der Indulinreihe aus symmetrischem p-Diamidodialkylthioharnstoffen 990*.
Roman (C.), Weine von amerikanischen Reben 629.
Romburgh, Siehe: Van Romburgh.
Romijn (G.), Best. des im W. gelösten Sauerstoffes 628. 733.
Roos (A.), siehe: Krafft (F.).
Roos (J.), Kondensation von as-Methylphenylhydrazin mit Salicylaldehyd 128*.
Roozeboom (H. W. B.), Gleichgewichte v. Lsgg. 963.
Rose (F.), siehe: Kohlrausch (F.).
Rosenboom (E.), Anw. eisenhaltigen Grundw. zur Wasserversorgung 105.
Rosenheim (A.), Neue Verbb. d Oxals. 65. — Einw. anorgan. Metallss. auf organ. Säuren 525.
Rosenheim (O.) und Tafel (J.), Oxydation d. p-Oxychinolins 371.
Rosenstiehl (A.), Konst. des Fuchsins 646.
Rosiwal (A.), Gesteine aus dem Gebiete zwischen Usambara u. dem Stefanie-See 1029.
Roth (F.), Die Tuffe der Umgegend von Gießen 885.
Roth (O.), Dampfdesinfektion 490.
v. Rothenburg (R.), Pyrazolon aus Acetylendicarbonsäureester 365. — Pyrazolon aus Propiolsäureester 365. — Pyrazolonabkömmlinge 801. — Verhalten d. Hydrazinhydrates gg. d. Nitro-, Nitroso- u. Isonitrosogruppe 812. — Pyridazolon 819.

Rouma (R.). Hungerbrot 871.
Rousseau (G.), Basicität u. Funktionen der manganigen Säure 15.
Rousseau (G.), Cyklische Kondensationen des Kohlenstoffes 351.
Rousseau (G.) u. Allaire (H.), Eisenchloroborat 15. — Bromierte Boracite 388.
Rouvier (G.), Fixierung von Jod durch Stärke 530. 985.
Rubner (M.), Strahlungsvermögen der Kleidungsstoffe 604. — Quelle der tierischen Wärme 946.
Rubner (M.) und Davids, Wasserabkochapparat 1041.
Rudevitsch (W.), Dekanaphten aus dem kaukasischen Naphta 576. — β-Dekanaphten 857.
Rübner (M.), Vorkommen d. Merkaptane 586.
Rüdorff (F.), Quantitative Analyse durch Elektrolyse 622.
Rügheimer (L.) u. Küsel (A.), Hipporoflavin 1005.
Rüst (C.), siehe: Nissenson (H.).
Ruffle (J.), Prüfung von Kupfervitriol 1105.
Ruhemann (S.), Bildg. v. Pyridinderivv. 51. — Gebromte Alkylmalonsäureester 1002. — Dihydroxypyridine 327.
Rumm (C.), Wirkg. der Kupferkalksalze bei der Bekämpfung der Peronospora viticola 879.
Rupe (H.) und Maull (C.), Derivate der Camphers. 75.
Russell (W. J.), siehe: Thorpe (T. E.).
Rutley (F.), Melaphyre und Felsite von Caradoc 842. — Obsidian v. Pilas 1030.
Ruttan (R. F.), Synthese eines neuen Dichinolins 52.

Saake (W.), Glykogen 692.
Sabanejeff (A.), Molekulargewicht der Albumose u. d. Peptons aus Eieralbumin 212.
Sabanejeff (A.) u. Antuschewitsch (J.), Kryoskopische Unters. d. Karamels 198.
Sabbatani (L.), Jodmethylat d. Phenylpyrazols 230.
du Sablon (L.), Keimung der Ricinussamen 1064.
Salfeld, Verss. der Moorversuchsstation auf d. Mooren im Emsgebiet 384.
Salkowski (E.), Verbleib d. Phosphors bei der Verdauung des Caseïns 222. — Chemie d. Albumens d. Hühnereies 532. — Harngärung u. Nachweis der Kohlehydrate im Harn 658.
Salomon (A.), Oxazoline u. Thiazoline 263.
Salomon (G.), Xanthinkörper des Harns 540.
Salzer (Th.), Citronens. und ihre Alkalisalze 529. — Borax als Grundlage der Acidimetrie 982.
Sanda (H.), Zers. der Galaktose durch Kalkhydrat 427. — Siehe: Kiliani (H.).
v. Sandberger (F.), Neuer Fund in den Speicksteingruben v. Göpfersgrün 838.
Sandoz, siehe: Kern.
Sanfelice (F.), Anaërobe Mikroorganismen 827.
Sanford (P. G.), Fabrikation von Nitroglycerin 183. 343.
Santesson (H.) u. (C. G.), Pfeilgift der wilden Stämme v. Malâka 951.
Saposchnikoff (W.), Grenzen der Anhäufung v. Kohlehydraten in d. Blättern 757.
Sartori (A.), Schwefel in Kuhmilch 492.
Sartorius (F.), Neue hydrostatische Wage 555.
Saul (E.), siehe: Meyer (R.).
Scacchi (A.), Einschluſs einer vulkanischen Gesteinsmasse in d. Vesuvlava v. 1872 840. — Vulkanprodd. 841.
Schaal (E.), Darst. harter, harzartiger Körper 783*.
Schacht (C.) und Biltz (E.), Zers. des Chloroforms 333.
Schäfer (J.), siehe: Muthmann (W.).
Schaerges, Eine Cocaïnreaktion 888.
Schaffer, Fälschungen in d. Schweiz 872. 949.
Schall (C.), Dicarbobase Wessel's 69. — Einw. v. Schwefeldioxyd auf d. Natriumverbb. einiger Phenole 860. — Studien mit dem Beckmann'schen Siedeapp. 903.
Scheibler (C.), Einw. der Alkalien auf Betaïn 196.
Scheibler (C.) und Mittelmeier (V.), Trehalum 259.
Schenck (F.), Best. und Umsetzung des Blutzuckers 548.
Schencke (V.), Stickstoffbest. in Nitraten 288.
Schepperd (J. H.), Milchergiebigkeit d. Schafe 386.
Scherer (F.), Arsenkies v. Weiler 770.
Scheurlen, Saprol 869.
Schiff (H.), Kolloidale Modifikationen krystallisierbarer Salze 521. — Derivv. d. Triacetylgallus. 917. — Ein Minimalgasgebläse 1041.
Schill, Nachw. d. Cholerabacillen in W. u. Fäces 283.
Schiller-Tietz, Ist Kreolin ungiftig? 874.
Schipiloff (K.), Darst. bakterienfreien Trinkw. 766.
Schlagdenhauffen u. Bloch, Einw. v. Königsw. auf Schwefelkohlenstoff 794.
Schlieper (F. W.), Halogenentziehung bei substituierten Phenolen 1060.
Schlömann (W.), Rkk. d. Metaphosphors. mit organ. Basen 44.

Schmid (J.), Konst. d. β-Oxynaphtoës. 75.
Schmidt (C.), Chinolinsynthese, Baeyer'sche 36.
Schmidt (E.), Salze d. Caffeïns 57. — Papaveraceenalkaloide 83. — Anleitung zur qualitativen Analyse [506]. — Hydrastin 921.
Schmidt (F. W.), Darst. eines blaufärbenden Farbstoffes aus molybdänsaurem Ammoniak u. Phosphors. 782*. — Siehe: Krüss (G.).
Schmidt (R.), Alkylierte Toluidinsulfonss. 478.
Schmucker (S. C.), Elektrolytische Trennung d. Metalle d. zweiten Gruppe 623.
Schneefuſs (A.), ε-Amidoxylcaprylsäure 325.
Schneider (E. A.), Phosphorsaures Eisenoxyd 748. — Wasserlösliche Form des Goldpurpurs 748.
Schneider (L.), Chem. Unterss. d. Stahles 623.
Schneider (R.), Verb. d. Dinatriumplatosulfoplatinats gg. W. 1080.
Schnell (H.), siehe: Auwers (K.).
Schöffer (H.), Darst. v. Chromoxyd 175.
Schöller (M.), siehe: Claus (A.).
Schön (C.), Einw. d. Lichtes auf metawolframsaures Natron 795.
Schön (G.), Darst. v. Natriumchlorat 173.
Schöndorff (B.), Eiweiſsstoffwechsel 223.
Schönrock (O.), Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Fll. u. Salzlsgg. 465.
Schönwerth (A.), Infektion mit Hühnercholera 763.
Schöpff (M.), Konst. d. β-Naphtolcarbonsäure 76.
Scholl (H.), Milch [309]. — Hühnereiweifs 755.
Schoop (P.), Akkumulator 556.
Schoor (W. K. J.), Anemonin 60.
Schorer, siehe: Venzke.
Schorlemmer (C.), Lehrbuch d. Kohlenstoffverbb. [403].
Schramm (J.), Einw. v. Aluminiumchlorid auf Chloride und Bromide mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste 865. — Verbb. d. Styrols mit d. Chlor- u. Bromwasserstoffs. 369.
Schranzhofer (F.), Einw. v. Jodmethyl auf Papaverins. 920.
Schreinemakers (F. A. H.), Kryohydratische Temperaturen 908.
Schroeder (H.), Stoffwechsel d. Kaninchen bei akuter Quecksilbervergiftung 1097.
Schröder (J.), Abhängigkeit d. Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur 6.
v. Schröder (J.) u. Bartel (A.), Extraktion d. Gerbmaterialien 739.
v. Schröder (J.) u. Päfsler (J.), Gerbprozefs 851. 853.
Schrödl (J.), Darst. künstl. Steine, Platten oder dergl. 1016*.
Schröter (G.), siehe: Michaelis (A.).
Schröter (G.) u. Lewinski (M.), Einw. d. Thionylchlorids auf Carbaminsäureester 799.
Schryver (S. B.), Oxydationsprodukte d. Terpentins 755.
Schulte (L.), Geologische und petrographische Unters. der Umgebung d. Dauner Maare 884.
Schultz-Schultzenstein (C.), Einfl. v. Kaffee- und Theeabkochungen auf die künstl. Verdauung 544.
Schulz (H.), Schwefelgehalt menschlicher u. tierischer Gewebe 656.
Schulz (O.), Zus. d. Lipans 763.
v. Schulz (W.), Ein Glykosid aus Chionanthus virginica 820. 866.
Schulze (B.), Entbitterung d. Lupinen 123.
Schulze (E.), Kohlehydrate der Kaffeebohnen 714.
Schulze (E.) u. Frankfurt (S.), Betaïn u. Cholin in Malzkeimen 973.
Schunck (E.) und Marchlewski (L.), Krappfarbstoffe 280. 490.
Schuster (C. A.), Drehungsvermögen d. Cinchonidins 921.
Schuster (C. W.), Gewinnung d. braunen Farbstoffes d. Quebrachoholzes 1014*.
Schwalbe (Ch.), siehe: Melikow (P.).
Schwalm (A.), Entwicklung v. Bakterien in verschiedenen Wässern 1008.
Schwanert (H.), Hilfsbuch zur Ausführung chem. Arbeiten [507].
Schwechten (E.), siehe: Erdmann (H.),
Schweitzer (H.), Neuer Wägeapp. 675.
Sclavo (A.), App. zur Entnahme von Wasserproben aus gröfserer Tiefe 143.
Scott (A.), Volumetrische Zus. d. W. 11. — Zus. d. W. dem Volum nach 190.
Sebor (G.), Antimonblau 318.
Seeberger (L.), siehe: Bamberger (E.).
Seegen (J.), Zuckerbildung im Tierkörper 1096.
Seelig (E.), Organ. Reaktionen u. Reagenzien [504].
Seifert (W.), Schweflige Säure, Zusammengesetzte Äther (Ester) u. Glycerin im Weine 177. — Verbesserung „fuchsiger" Weine 303.
Seliwanow (Th.), Gemischte Anhydride d. unterchlorigen Säure 29.
Sell (E.), Brotfrage 608.
Sell (W. J.) und Easterfield (T. H.), Citrasins. 574. — Salze einer neuen Platin-Sulfoharnstoffsäure 1088.
Semmler (F. W.), Citronellal 860.
Sendtner (R.), Kontrolle d. Lebensmittel 696.
Seubert (K.) und Elten (W.), Basische Metallsulfite 11.
Severini (O.) siehe: Balbiano (L.).

Seyewetz (A.), siehe: Lumière (A.).
Shenstone (W. A.), s.: Mac Leod (H.).
Shenstone (W. A.) u. Priest (M.), Bildg. v. Ozon 252. 413.
Shepherd (H. H. B.), Unterscheidung zwischen Pyrit u. Eisenoxyd in d. technischen Analyse v. Mineralphosphaten 1110.
Shields (J.), Relative Stärken einiger Verbb. v. schwach saurem Charakter 137. — Hydrolyse in wss. Salzlsgg. 904.
Shields (J.), siehe: Ramsay (W.).
Shinn (O. L.), siehe: Smith (E. F.).
Shober (W. B.), Reaktion v. Alkoholen auf p-Diazobenzolsulfos. 575.
Sidersky (D.), Aräometrische Prüfung d. Biere, d. Würzen und der Malzextrakte 299.
Siedler (P.), Veränderung d. Eisenwässer 550. — Unters. d. W. 594.
da Silva, siehe: Ferreira.
Simon (L.), Theorie d. unsymmetrischen Kohlenstoffatoms 530. — Kondensation d. Anilins mit Pyruvinsäurederivv. 717.
Simpson, siehe: Brooke.
Singer (L.), siehe: Engler (C.).
Sinibaldi, Konservierung d. Weine mit Sulfo-β-naphtol 1108.
Sintoni (A.), siehe: Pasqualini (A.).
Sisley (P.), Darst. v. reinem Tannin u. Best. desselben 989.
Skraup (Z. H.), Verh. d. Maleïns. beim Erhitzen 680. — Isomerien in d. Schleimsäurereihe 680. — Umwandlungen d. Chinins 688.
Skraup (Z. H.) u. v. Norwall (F. K.), Neue Isomere d. Jodäthylverbb. von Chinaalkaloiden 823.
Smetham (A.), Reisöl u. Maisöl 599. — Schnelle Verseifung für analytische Zwecke 599.
Smith (A.), siehe: Claisen (L.).
Smith (E. F.), Trennung d. Kupfers vom Wismut 986.
Smith (E. F.) und Diek (H. L.), Ein krystallisieres Chromwolframat 470. — Ein krystallinisch., wolframsaures Chromoxyd 749.
Smith (E. F.) u. Lenher (V.), Einw. v. Ammoniakgas auf Molybdänylchlorid 524.
Smith (E. F.) und Maas (Ph.), Atomgewicht v. Molybdän 1000. 1080.
Smith (E. F.) und Moyer (J. B.), Trennung d. Quecksilbers v. Wismut auf elektrolytischem Wege 156. 395. — Elektrolytische Trennungen 335.
Smith (E. F.) u. Oberholtzer (V.), Einw. d. Haloidss. auf Molybdäns. 256. — Einw. v. Gasen auf metallisches Molybdän u. Wolfram 644. 712.
Smith (E. F.) u. Shinn (O. L.), Einw. v. Ammoniakgas auf Wolframylchlorid 527.
Smith (E. F.) u. Wallace (D. L.), Elektrolytische Trennung d. Kupfers vom Antimon 157.
Smits (A.), Stickstoffmagnesium 910.
Smith (A.), siehe: Pettersson (O.).
Smyth jun. (C. H.), Alnoit 832.
Snyder (H.), Digestionsflasche zur Bereitung saurer Bodenauszüge 887.
Sobernheim (G.), Choleragift u. Cholera-schutz 765.
v. Sobieranski (W.), Resorption der Vaseline v. d. Haut 382.
Sohn (Ch. E.), Butterprüfung 1111.
Soldaini (A.), Die Alkaloide d. Samen v. Lupinus albus 276. — Konst. d. zerfliefslichen Alkaloïds v. Lupinus albus 372.
Sonne (W.) und Franke (E.), Mineralquellen d. hessischen Soolbades Salzhausen 390.
Späth (E.), Butteruntersuch. 892. — Nachw. d. Saccharins im Bier 987.
Spatzier (W.), Physiologische Bedeutung d. Myrosins 1064.
Spehr (P.), Teer, Pix liquida als Desinfektionsmittel 875. 952.
Spencer (G. L.), Lufttrockenschrank 513.
Spiegel (L.), Gelseminin 56. — Verseifung v. Wollfetten 335.
Spilker (A.), Inden u. Hydrinden 326.
Spilker (W.) u. Löwe (C.), Darst. von Alkalicarbonat mittels Elektrolyse 173.
Spiller, siehe: Brooke.
Spüller (J.) u. Kalman (S.), Chrombest. im Ferrochrom 338. 735. — Chrombest. im Chromstahl u. Chromeisenstein 775. 888. — Best. d. Phosphors in siliciumhaltigem Stahl und in Roheisensorten 982.
Squibb (R. R.), Absoluter A. 471.
Ssanotzki (T. F.), Bestandteile v. Vaccinium Arctostaphylos 1096.
Staats (G.), Amalgambildg. 417.
Stadelmann (E.), Gallenss., Hippurs. u. Benzoës. in d. Nebennieren 942.
Stadt, siehe: Van de Stadt.
Stahl, Dulcin 875.
Stahl (A. F.), Petroleum v. Persien 844. — Steinkohlen Persiens 1117.
Stahl (J.), Physiologische Wrkg. d. Dulcins auf d. Tierkörper 232.
Stange (A.), siehe: Friedländer (P.).
Stavenhagen (A.), Verbb. von Arsentrioxyd mit Schwefeltrioxyd 10.
Stead (J. E.), Entfernung des Schwefels aus d. Eisen 341.
Steinhart (O. J.), siehe: Lyte (F. M.).
Steinmetz (C.), Oxychinaseptol 763.
Stelzner (A.), Obsidianbomben a. Australien 1026.
Stelzner (C. W.), Zinnerzlagerstätten von Bolivia 883.
Stepjan (A.), α-Amidoxylcaprons. 325.

Stern (D. J.) u. Fränkel (J.), Löslichkeit von Schwermetallsalzen in Zuckerlsgg. 916.
Stern (J.), siehe: Prager (A.).
Stern (J.) u. Prager (A.), Caramelbest. in mit Zucker gebranntem Kaffee 300.
Sternberg & Deutsch, Darst. v. Chrom, Mangan, Molybdän, Titan, Wolfram 640*.
Sternitzki (H.), siehe: Bamberger (E.).
Steuart (D. R.), Entflammungspunkt von Mineralölen 306.
Steude (M.), siehe: Engler (C.)
Stevens (C. A.), Darst. v. Bleiweifs auf elektrolytischem Wege 247*.
Stieglitz (A.), Tonverfahren für Platindrucke mittels Uran 305.
Stieglitz (J.), siehe: Lengfeld (F.).
Stier (H.), Desinfizieren, bezw. Klären städtischer u. industrieller Auswurfstoffe u. Abwässer 639*.
Stillman (Th. B.), Prüfung v. Portlandcement 626.
Stobbe (H.), Eine neue Synthese d. Teracons. 967.
Stock (A.), Auramine 44.
Stöhr (C.), Pyrazine u. Piperazine 76. — Piperidinbasen d. β-Reihe 452. — Pyrazine 452. — Herrn Dennstedt zur Antwort 575.
Stöhr (C.) u. Wagner (M.), Methylierte Dipyridyle 451.
Stohr (F.), siehe: Claus (A.).
Stoklasa (J.), Wasserlösliche Verbb. der Phosphorsäure in den Superphosphaten 876.
Stone (F. B.), Methode, Kupfer vom Arsen zu befreien 702*.
Stone (W. E.), Neuere Unterss. über die Kohlehydrate 67.
Stone (W. E.) u. Dickson (C.), Traubenzuckersirup 847.
Stone (W. E.) u. Fullenwider (J. S.). Zus. gefallener Blätter 650.
Stone (W. E.) u. MacBride (L.), Sechs aus Getreide bereitete Futterpräparate 880.
Storch (L.), Anw. d. Lehren d. physikalischen Chemie für die Zwecke d. analytischen u. technischen Chemie 593.
Storch (V.), siehe: Friis (F.).
Strache (H.), siehe: Benedikt (R.).
Strauss (H.), Vork. von Ammoniak im Mageninhalt 379.
Streatfeild (F. W.), siehe: Meldola (R.).
Streeb (E.), Derivv. d. Lignins 184.
Ström (T.), Einw. v. Natriumäthylat und Ammoniak auf Isocaprolakton 679.
Stroud (W.), siehe: Thorpe (T. E.).
Studensky (A.), Best. des Urobilins im Harn 668.
Stutzer (A.), Vernichtung der Cholerabakterien 106. — Ausstreuen d. Dünger 877.
Stutzer (A.) u. Burri (R.), Bakterien d. Cholera asiatica 90. — Nachweis von Cholerabakterien im Kanal-, Flufs- und Trinkw. 459. — Abtötung der Cholerabakterien 767.
Stutzer (A.) u. Knublauch (O.), Bakteriengehalt d. Rheinw. 458.
Subkow, Dekanaphtene 857.
Süvern, siehe: Erdmann (H.).
Sule (O.), siehe: Pařížek (A. P.).
Sutton (J. W.), Abscheidung von Gold aus d. Lsg. d. Chlorids 127*.
Syngros (K. L.), siehe: Goldschmidt (H.).
v. Szádeczky (J.), Der Granit d. hohen Tatra 242.
v. Szontagh (F.), Nucleïngehalt d Frauen- u. Kuhmilch 380.
Szuhay (J.). Jodstickstoff 793.

Tacke (B.), Lagerungsverhältnisse u. Bedeutung der Mineralstoffe d. Torfmoore 120. — Beschaffenheit des Keudlmühlfilz 121. — Thätigkeit im Laboratorium der Moorversuchsstation 384.
Täuber (E.), Di-o-diamidodiphenyl 366.
Täuber (E.), Nitrooxy- u. Nitroamidoazoverbb. 440.
Tafel (J.), siehe: Farchy (J. M.). — Siehe: Rosenheim (O.).
Tammann (G.), Binnendrucke in Lsgg. 317. — Molekulargewicht d. Wasserstoffsuperoxyds 1049.
Tanatar (S.), Jodmonochlorid 190. — Bildg. d. untersalpetrigen Säure 908.
Tanret (Ch.), Inulin 31. — Kohlehydrat d. Topinamburs 427. — Atractylis Inulin 474.
Tarible, Verbb. d. Borbromids mit den Phosphorbromiden 352.
Tassily, Calciumoxyjodid 560.
Tate (G.), Gärung v. Dextrose, Rhamnose u. Mannit 1006.
Tcherniac (J.), Extraktionsapp. 1041.
Teclu (N.), Intensitätsbest. der Strahlen 133.
Tedesco (A.), siehe: Hirsch (W.).
Terne (B.), Ausnutsung d. Küchenabfalls 1013.
Textor (O.), Fällung v. Phosphors. 337. — Technische Analyse von Hochofenschlacken 340.
Thame (H.), siehe: Kirkpatrick-Picard (H. F.).
The London Metallurgical Comp. Lim. und Cowper-Coles (S. O.), Bekleidung von Gegenständen mit einer neuen Legierung 127*.

Thiel (J.), Nutzbare Mineralien d. Bayerschen Waldes 726.
Thiele (J.), Isocyantetrabromid 1087.
Thörner (W.), Analysen einiger Mineralquellen 771. 886.
Thomae (K.), Bildg. d. Eiweifskörper in d. Pflanze 1065.
Thomas, Bromakrylss. 24.
Thomas (G. L.), siehe: Young (S.).
Thomas-Mamert (R.), Aminobutendiamid u. Butanondiamid 363.
Thoms (H.), Dulcin (p-Phenetolcarbamid) 231. 875.
Thomson (J. S.), Bleiglanz 236.
Thomson (R. T.), Neue Beobachtungen über Phenolphtaleïn als Indikator 287.
Thorp (F. H.), Verh. d. o-Benzoylbenzoës. gg. Hydroxylamin 204. 443.
Thorpe (T. E.), Hummel (J. J.), Perkin (W. H.), Russell (W. J.), Abney, Stroud (W.) u. Meldola (R.), Einw. d. Lichtes auf Farbstoffe 957.
Thugutt (S. J.), Die Abweichungen von d. Gasgesetzen d. Lgg. 6.
Thum (A.), Untersalpetrige Säure 318.
Tichwinski (M.), Elektrolyse des Eisenvitriols 911.
Tiemann (F.), Beschlüsse d. internationalen, in Genf versammelten Kongresses zur Regelung d. chem. Nomenklatur 314. — Siehe: de Laire (G.).
Tiemann (F.) und Krüger (P.), Riechstoff d. Veilchens 1090.
Timpe (H.), Beziehung d. Phosphate und des Caseïns zur Milchsäuregärung 87. — Milchsäuregärung 828.
Tischtschenko (W.), Zus. d. russischen Braugerste 501.
Tissier (L.), Der vierte primäre Amylalkohol 358.
Töhl (A.) u. Bauch (E.), Das aus Jodmetaxylol durch Schwefels. entstehende Dijodxylol 37.
Töhl (A.) u. Eckel (R.), Rkk. des Jodmesitylens 37.
Töhl (A.) u. Müller (A.), Verh. einiger Halogenderivv. d. Pseudocumols gegen Schwefels. 68.
Töllner (K. F.), Reinigung v. Fetten u. Ölen 1015*.
Tollens (B.), Birotation d. Traubenzuckers 427. — Schlufsbemerkung 529.
Tollens (B.), siehe: Flint (E. R.).
Tollens (B.), siehe: Rave (P.).
Tolomei (G.), Einw. d. Magnesiumlichtes auf d. Entwicklung d. Pflanzen 377.
Tonneau, Darst. v. Sauerstoff 641.
Torricelli (G.), Unterirdische Bewässerung 618.
Tóth (J.), Best. d. gelben (gewöhnlichen) Phosphors 734.
Townsend (C. F.), Verschiedene Systeme d. Fabrikaton d. Chlors 953.
Tramard, Verfälschung v. Eigelb 872.
Trapesonzjanz (Ch.), Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen 249. — Neue Oxime u. Oximäther 265.
Trapp, siehe: Plagge.
Traube (H.), Drehung d. Polarisationsebene im Maticocampher 790. — Flächenreiche Krystalle v. Chlornatrium 794. — Isomorphie d. Natriumcarbonats mit d. Natriumsulfit 994. — Das wasserfreie Natriumchromat u. das Hydrat $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ 995.
Traube (M.), Berichtigung 348. — Wasserstoffhyperoxyd 352. — Konst. d. Wasserhyperoxyds u. Ozons 353.
Traugott (R.), Praxis der Desinfektion 826.
Treadwell (F. P.), Gyrenbader Mineralwasser 981.
Trechmann (C. O.), Markasitzwillinge 724.
Trenkmann, Kommabacillus 88.
Trillat (A.), Konst. des Hexamethylentetramins 29. — Neue Reihe von Farbstoffen 263. — Fixierung der Gruppe $=CH_2$ auf gewisse Amidoderivv. 438.
Trimble (H.) u. Peacock (J. C.), Darst. v. Eichengerbstoffen 1003.
Tripier (J.), Darst. d. normalen Capron- u. Heptyls. 527.
Tröger (J.), siehe: Otto (R.).
Troost (L.), Darst. von Zirkonium und Thorium 191. 356.
Trowbridge (P. F.), siehe: Campbell (E. D.).
Tschirch (A.), Unterss. über die Sekrete 333. 615.
Tsuboi (J.), Natürl. Ventilation 766. — Siehe: Emmerich (R.).
Turi (G.), siehe: Antony (U.).
Tuttle (F. E.), siehe: Wallach (O.).
Tutton (A. E.), Zusammenhang zwischen d. Gröfse d. Winkel d. Krystalle von isomorphen Salzreihen 1077.
Twynam (T.), Fabrikation v. Eisen und Stahl 127*.

Ubaldini, siehe: Arnaudon (J. J.).
Uffelmann (J.), Cholerabacillen 459.
Uhlitzsch (P.), Rückstände d. Fabrikation ätherischer Öle 385.
Ullmann (C.), Verhütung d. Springens v. Einschmelzröhren 64*.
Ulzer (F.), Best. d. Indigotins im Indigo 597.
Uschinski, Diphtherie- u. Choleragift 829.

Valentiner (F.), Darst. von Parabutylxylolsulfos. 407*.
Van Aubel, siehe: Masius.

Van der Hagen (J.) u. Woltering (P.), Nachw. v. P bei Vergiftung 1103.
Van der Heide (J. K.), Doppelsalze v. Kalium- u. Magnesiumsulfat 1049.
Van de Stadt (H. J.), Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff 931.
Van Deventer (Ch. M.) und Jürgens (B. H.), Best. v. in W. gelöstem Sauerstoff 546.
Van Dorp (W. A.), siehe: Hoogewerff (S.).
Van Eijk, siehe: Cannepin.
Van Embden (F. C.), siehe: Bettink (H. W.).
Van Hamel Roos, Fälschungen in Frankreich 112.
Van Laar (J. J), Best. des kritischen Volums 316. — Bemerkung über eine Notiz v. Hans Cornelius 317. — Verh. d. thermischen und kalorischen Größen bei d. kritischen Temperatur 411.
Van Ledden-Hulsebosch, Unters. v. Chinarinde mittels der Perforiermethode 163.
Van d. Marck (J. L. B.), Eiweißstudien 84.
Van der Plaats (J. D.), Atomgewichte v. Stas 250.
Van Rietschoten (W. H.), siehe: Goldschmidt (H.).
Van Rijn (J. J. L.), Carpaïn 84.
Van Romburgh (P.), Cyanwasserstoffs. in d. Pflanzen 93.
Van Wisselingh (C.), Cutikularisation u. Cutin 535.
Vassiliew (B. N.), Physiologie u. Pharmakologie der pankreatischen Drüse 381.
Vater (H.), Einfl. d. Lösungsgenossen auf d. Krystallisation d. Calciumcarbonates 1100.
Vaubel (W.), Verh. einiger Benzolderivv. gg. nascierendes Brom 430. 917. — Gehaltsbest. v. Naphtol- u. Naphtylaminsulfoss. 738.
Vedrödi (V.), Analyse d. Tabaks 164.
Veley (V. H.), Indifferenz d. gebrannten Kalkes 13.
Venzke u. Schorer, Unters. der im Handel vorkommenden Fleischkonservierungsmittel 1020.
Verley (A.), Darst. d. Amide 713.
Verson (E.), Krystallinische Prodd. der kalkstichtigen Seidenraupe 307.
Vieth (P.), Fettgehalt d. Milch mecklenburg. Herden 110. — Zentrifugierende Milchprüfer 594.
Villaret (W. L.), Zus. d. russischen Honigs 613.
Villavecchia (V.) u. Fabris (G.), Furfurol als Reagens 777.
Villiers (A.) u. Borg (F.), Einw. v. Zink u. Magnesium auf Metallsg. 394.
Villiger (V.), Hexahydroisophtals. 682.
Villon (A. H.), Verbesserung von Ölen 769.
Villon (A. M.), Anw. d. Sauerstoffs in d. Glasfabrikation 627. — Reinigung des Alkohols durch Natriumsuperoxyd 629. — Verbesserung d. Branntweine und Liköre 630. — Industrielle Ozonisation 741. — Künstl. Altern v. Alkoholen 954. — Algin 1069. — Enthaarung d. Felle 1120.
Vis (G. N.), Konst. d. Morphins 83. — Isomere u. Verwandte d. Analgens 454. — Siehe: Claus (A.).
de Visser (L. E. O.), Vorlesungsvers. 677. — Manokryometer 705.
Vitali (D.), Umwandlung d. arsenigen Säure im Organismus 96. — Absorption u. physiologische Wrkg. v. Dreifachschwefelarsen 101. — Volumetrische Methode zur Best. einiger Metalle und Alkaloide 144. — Nachw. v. Chloroform im Urin 778.
Vizern, In W. lösliches Kreosot 234.
Vogel, siehe: von Noorden.
Vogel (H.) u. Luff (G.), Malz, Bier und Würze 304. 396.
Vogel (J. H.), Wichtigkeit d. Stallmistpflanze 383. — Ausstreuen d. Dünger 877.
Vogel (O.), Anw. d. Leuchtgasauerstoffflamme zu spektralanalytischen Mineralunterss. 772.
Vogelius, siehe: Zuntz (N.).
Vogt (J. H. L.), Melilithmineralien 726.
Vogtherr (M.), Einführung in d. Maßanalyse [506].
Vogt (A.) u. Wichmann (C. J. C.), Darst. v. Salpeters. u. Alkalicarbonat aus Alkalinitrat 508*.
Voirin, siehe: Garnier.
Voit (C.), Anw. d. Eiweißträger in d. Nahrung d. Menschen 696.
Voit (F.), Sekretion u. Resorption im Dünndarme 592.
Volk (C.), siehe: Krüss (G.).
Voorhees (C. G.), siehe: Osborne (Th. B.).
Vortmann (G.), Elektrolytische Best. u. Trennungen 1070.
Voswinkel (A.), Sublimatverbandstoffe 231. — Darst. basischer organ. Wismutsalze 809.
de Vrij (J. E.), Prüfung d. Chinins 295. — Unters. v. gerbsaurem Chinin 1006.
Vulpius (G.), Neues Wollfett 334.

Wachholz (L.), siehe: Haberda (A.).
Wachter (W.), o-Jodbenzoës. und einige Derivv. derselben 260.

Wagner (J.), Farbe d. Ionen 931.
Wagner (M.), siehe: Stöhr (C.).
Wahl (W. H.), siehe: Greene (W. H.).
Wahl u. Henius, Unters. v. Surrogaten für Bier 697.
Walbaum (H.), siehe: Bertram (J.).
Walden (P.), siehe: Bischoff (C. A.).
Walker (C. H. H.), Einw. v. Zinn auf Salpeters. 21.
Walker (J.), Siedepunkte homologer Verbb. 251. — Einw. v. Alkoholen auf Laktone u. Ester 257.
Wallace (D. L.), siehe: Smith (E. F.).
Wallach (O.), Terpene u. ätherische Öle 444. 717. 1056. 1060.
Wallach (O.) u. Binz (A.), Drehungsvermögen einiger Verbindungen der Fenchylamin- und d. Menthylaminreihe 719.
Wallach (O.) u. Kuthe (M.), Isomere Menthylamine 717.
Wallach (O.) und Tuttle (F. E.), Umwandlungen d. l-Menthonoxims 1060.
Walter (G.), siehe: Baumann (E.).
Walter (J.), Orthoameisensäureäthylester 679.
Wander (C. A.), siehe: Gräbe (C.).
Wanklyn (J. A.), Unters. des Trinkw. [311].
Ward (H. M.), Wrkg. d. Lichtes auf den Bacillus Anthracis 61.
Warington (R.), Chemie d. Bakterien 1006.
Warren (H. N.), Darst. v. Borax 173. — Einw. v. Silicium auf Gold, Silber, Platin und Quecksilber 256. — Darst. reiner Phosphors. 560. — Darst. v. Natrium- u. Kaliumferrocyanid 715. — Boreisen 996.
Wassermann (A.), Immunität gg. Cholera asiatica 91.
Wassermann (A.), siehe: Pfeiffer (R.).
Waters (S.), siehe: Redwood (B.).
Watson (G.), Flüchtigkeit von Pyrophosphors. 993.
Watt (F.), Sterilisieren v. W. für häusliche Zwecke 1017.
Wavelet (Ch.), Volumetrische Best. d. Phosphate 145.
Wdowiszewski (H.), Eine Schüttelmaschine für d. Phosphorbest. 142.
Webb jun. (G.) u. Rayner (G. H.), Erzeugung v. Sauerstoff 640*.
Weber (H.), Nachw. d. Blutes in dem Magen- u. Darminhalt 395.
Weber (K. O.), Bildg. d. Farblacke 633. 743. — Fabrikation der wasserdichten Kautschukstoffe 1118.
Weber (R.), Aschenanalysen v. Holz und Rinden d. Lärche, Weymuthkiefer, Esche u. Hainbuche 375. — Einfl. der Samenproduktion d. Buche auf d. Mineralstoffmengen u. d. Stickstoff d. Holzkörper u. d. Rinde 375.
Webster (W. R.), Beziehungen zwischen d. chem. Zus. u. d. physikalischen Charakter d. Stahles 628.
Wechsler (M.), Trennung der flüchtigen fetten Säuren 737.
Wedding, Quantitative Abscheidung d. Eisens aus Metallsalzlsgg. 291.
Wedemeyer (K.), Stickstoffbest. in Nitraten nach d. Schmitt'schen Methode 288.
Weeren (J. M.), Neue Atomgewichtsbest. d. Mangans 470.
Wegner (G.) u. Gühre (P.), Vorbereitung v. Aluminium für d. Darst. galvanischer Überzüge 928*.
Wegscheider (R.), Opiansäureäthylester 321. — Best. d. Kupfers als Sulfür 338. — Protokatechualdehyd 570.
Wehmer (C.), Darst. v. Citronens. mittels Gärung 457. — Charakteristik d. citronensauren Kalkes 536.
Weidenbaum (J.), Glykogenbestimmung 163.
Weil (J.), siehe: Czapek (F.).
Weiske (H.), Aufnahme d. Nahrung auf d. Ausnützung derselben 543.
Weiss, Best. des Fettgehaltes der Milch 159.
Weiss (F.), Hippursäureester u. Kondensationsprodd. derselben 424. — Anhydrohippursäureester 1088.
Weiss (P), Bergbau in d. siebenbürgischen Landesteilen 728.
Wells (H. L.), Rubidiumbleihaloide 23. — Doppelsalze v. Bleitetrachlorid 523. — Halogenverbb. v. Kalium u. Blei 524. — Best. v. Cäsium u. Darst. reiner Cäsium- u. Rubidiumverbb. 546.
Wells (H. L.) und Johnston (W. R.), Ammoniumbleihaloide 22.
Welmans (P.), Wss. Morphinlösungen 230.
Wender (N.), Furfurolreaktionen der Alkaloide 295. — Methylenblau zum Nachw. u. zur Best. v. Zucker im Harn 670. — Dulcin u. Sucrol 695.
Wendt (A. F.), Der Potosi-Silberdistrikt 726.
Wendt (G.), Der Chemismus im lebenden Protoplasma 756.
Wermischeff, Unterss. über die essigsäurebildenden Mikroben 62.
Werner (A.), Konst. anorgan. Verbb. 16. — Stereoisomerie bei Derivv. d. Benzhydroxams. 367. — Hydroxylaminessigs. 368. — Siehe: Hantzsch (A.).
Werner (A.) u. Miolati (A.), Konst. anorgan. Verbb. 912.
Wernicke, Diphtheriebacillus 941.
Wetzké (Th.), Alkohol- und Extraktbest. in gehaltreichen Weinen 296.

Wheeler (H. L.), Doppelhaloide v. Arsen mit Cäsium u. Rubidium 560. — Doppelhaloide v. Antimon mit Rubidium 964. 1080.
White (J.), siehe: Orndorff (W. R.).
Wibel, Best. d. Erstarrungspunktes der Fette 673.
Wiborgh, Meteorsteine 390.
Wichelhaus (H.), Wirtschaftliche Bedeutung chem. Arbeit [404]. — Darst. v. Naphtalinindigo 783*.
Wichmann (C. J. C.), siehe: Vogt (A.).
Wiechmann (F. G.), Eisen u. Aluminium in Knochenkohle 292.
Wiederhold (E.), Filtriertrichter mit isolierenden Erhöhungen 705.
de Wijs (B. J. C.), Best. v. Morphin im Opium 738.
Wijs (J. J. A.), Dissociation d. W. 1047.
Wildermann (M.), Nichtelektrolytische Dissociation in Lsgg. 521.
Wiley (H. W.), Lampe für konstantes monochromatisches Licht 514. — Verbesserter Extraktionsapp. 514.
Will (H.), Wrkgg. einiger Desinfektionsmittel auf Hefe 60. — Nachw. d. wilden Hefe in Brauereihefen 689. — Krankheiten d. Bieres 848.
Willcox (W. H.), siehe: Wood (J. T.).
Willgerodt (C.), Jodoso- u. Jodoverbb. 259. 429. — o-Chlorjodoso- u. o-Chlorjodobenzol 321. — Isomere Chlorjodoso- u. Chlorjodobenzole 804.
William (N.), Verbreitung der Cholerabacillen durch Luftströme 829.
Williams (G. H.), Manganepidot u. Scheelit 831. — Struktur d. Piedmontplateaux 843.
Willstätter (R.), siehe: Einhorn (A.).
Wilm (Th.), Natriumplatincyanür 416. — Neues Vork. v. palladiumhaltigem Gold im Kaukasus 417. — Quecksilberhaltige Goldkrystalle 523.
Wilney (H. W.), Butterfälschung in England 950.
Wilson (A.), siehe: Macfarlane (W.).
Windisch (K.), Tafel zur Ermittelung d. Alkoholgehaltes [308].
Winkler (C.), Vermeintliche Zelegbarkeit v. Nickel u. Kobalt 20. — Künstliche Mineralien, entstanden beim chemischen Grofsbetriebe 620. — Best. d. Atomgewichte v. Nickel u. Kobalt 643. — Küustl. Trona 1009.
Winogradsky (S.), Assimilation d. gasförmigen Stickstoffs durch Mikroben 283.
Winterstein (E.), Tiercellulose 218. — Pilzcellulose 756.
Wislicenus (J.), Ringketone 321. — Siehe: Hentzschel (W.).
Wislicenus (J.) u. Hentzschel (W.), Pentamethenylalkohol und seine Derivv. 323.
Wislicenus (W.), Einw. v. Benzaldehyd auf Oxalessigester 808.
Wisselingh, siehe: Van Wisselingh.
Witt (O. N.), Neue Laboratoriumsapp. 517.
Witt (O. N.) und Johnson (E. S.), Azoderivv. d. Hydrochinons 431.
Witt (O. N.) u. Mayer (F.), Azoderivv. d. Brenzkatechins 39.
Wittmack, Pflanzen im Dienste der Milchwirtschaft 109.
Wohl (A.), Einw. v. Phenylhydrazin auf Diazobenzol 325.
Wohl (A.) u. Marckwald (W.), Nachw. d. Glyoxalinformel 27.
Wolf (M.), siehe: Eckenroth (H.).
Wolff (E.) u. Eisenlohr (J.), Verdauung d. Futters 385.
Wolff (H.), siehe: Herzfeld (A.).
Wolff (L.), Synthese des Pyrazins 451. — Konst. der Dibromlävulins. 798. — Pyrazine und Piperazine 819.
Wolffhügel (G.), Luftwechsel 1017.
Woltering (P.), Milchzucker 872. — Pepsin 1033. — Siehe: Van der Hagen (J.).
Wood (J. T.), Gärung in der Lederindustrie 1013.
Wood (J. T.) und Willcox (W. H.), Kleiegärung 214.
Wolff (G.), Spez. Gew. isomorpher Körper 976.
Wrampelmeyer (E.), Lecithingehalt der Butter 663. — Fluorgehalt der Zähne 974.
Wülfing (E. A.), Die Pyroxenfamilie 724.
Wulff (C.), Nachw. der Harnsäure in d. Organen 167.
Wynne (W. P.), siehe: Armstrong (H. E.).
Wyrouboff (G.), Der Zustand der Körper in Lsgg. 6. — Sublimation v. gelbem und rotem Quecksilberjodid 23. — Krystallform der Bernsteinsäure 1002.

Young (S.), siehe: Barr (R. L.).
Young (S.), u. Thomas (G. L.), Dampfdrucke, Molekularvolume und kritische Konstanten von zehn d. niederen Ester 961.
Young (W.) und Bell (A.), Zers. v. Mineralölen 959*.

Zacharias (E.), Chem. Beschaffenheit v. Cytoplasma und Zellkern 461.
Zahorski (B.), siehe: Classen (A.).
Zambiasi (G.), Der kritische Punkt 466.
Zanetti (C. M.), siehe: Ciamician (G.).
Zanetti (C. U.), Umwandlung d. Acetylacetons in Pyrrolderivv. 30. — Symmetrisches Tetracetyläthan 568. — Ver-

wandlung des Carbazols in Indol 818. — Derivate des Acetylacetons 1050.
Zecchini (F.), Anormale Zunahme des Brechungsvermögens d. Anilinbasen 557. — Rotationsvermögen des Coniins und seiner Salze 1062.
Zedel (W.), siehe: Claisen (L.).
Zega (A.), Kolorimetrische Best. d. Eisens 1033.
Zeisel (S.), siehe: Herzig (J.).
Zengelis (K.), Elektromotorische Kräfte unlösl. und komplexer Salze 963.
Zenoni (M.), Einw. v. β-Naphtyl und α-β-Naphtylamin auf Nitrobenzaldehyde 1061.
Zerner (Th. J.), Bildung von Harnsäuresedimenten 603.
Zettel (Th.), Cyan 198. — Einw. von salpetriger Säure Amido-p-dichlorbenzol 1091.
Ziemke (E.), Fäulnisvorgänge im Darm 381.
Zimmermann (H.), Aschengehalt des Kernholzes u. Splintes 374.
Zincke (Th.) und Fuchs (O.), Imidoderivate gchlorter Diketo-R-pentene 439.
Zincke (Th.), und Küster (F.), Einw. v. Chlor auf Brenzkatechin und o-Amidophenol 805.
Zinkeisen (H.), Erzgänge v. Güte Gottes zu Scharfenberg 727.
Zirn (G.), siehe: Weigmann (H.).
Zopf (W.), Eine neue krystallierende Flechtens. 54. — S.: Liesenberg (C.).
Zujovic (J. M.), Eruptivgesteine Serbiens 980.
Zumbro (E. A.), siehe: Bamberger (E.).
Zuntz (N.) und Vogelius, Neubildung von Kohlehydraten im hungernden Organismus 100.

II. Sachregister.

Abietinsäure (Mach) 205.
Abrastol (Sinibaldi) 1108.
Absorptions-apparate, relative Wirksamkeit (Lunge) 171.
— spektra einiger Chromverbb. (Lapraik) 5.
Abwässer, Behandlung (Price) 126*. — Desinfektion (Ivánoff) 867; (Stier) 639*.
Acenaphten, sauerstoffhaltige Derivate (Gräbe u. Gfeller) 479.
— chinon (Gräbe u. Gfeller) 480.
Acenaphtenon (Gräbe u. Gfeller) 480.
Acenaphtylen, Farbe (Gräbe) 973.
Acetate schwacher Basen, kryoskopisches Verh. (Ghira) 1045.
Acet-amidonaphtol (Meldola, Hawkins und Burls) 264.
— anilid, Verh. gg. nasz ierendes Br (Vaubel) 917.
— essig-äther (Nef) 563.
— — ester, Aldehydureïdderivv. (Biginelli) 71.
— — säure, Kondensationsprodd. (Mason u. Dryfoos) 752.
— oxy-fumarsäureäther (Nef) 565.
— — isocrotonsäureäther (Nef) 564.
— toluid, Verh. gg. nasz ierendes Br (Vaubel) 917.
— uramidocrotonsäureester (Biginelli) 73.
Aceto-hydrastin (Schmidt) 923.
— naphtol, Derivv. (Erdmann und Henke) 271.
— phenon, Kondensation (Engler u. Dengler) 261.
— piperon (Ciamician u. Silber) 940.
Acetolsalicylsäureester, Darst. (Fritsch) 856*.
Aceton, Best. im Salacetol (Eckenroth u. Kock; Helbing und Passmore) 891. — Einw. v. Borfluorid (Gasselin) 319.
— dicarbon-säure, Einw. v. Jods. (Angeli u. Levi) 935.
— — ester, Einw. von salpetriger Säure (Henry u. v. Pechmann) 25.
Acetylaceton (Nef) 969. — Umwandlung in Pyrrolderivv. (Zanetti) 30. — Derivv. (Zanetti) 1050. — Einw. v. Benzoylchlorid (Claisen u. Smith) 1053; d. Chlorkohlensäureäthers (Claisen u. Zedel) 1052.
Acetyl-aceton-carbonsäure-äthyläther (Claisen und Zedel) 1053.
— — — methyläther (Claisen und Zedel) 1053.
— äpfelsäure (Guye) 24.
— äthoxypropylen (Nef) 969.
— amidiazon (Bamberger und de Gruyter) 1004.
Acetylamido-acetophenon (Bischler und Burkart) 267.
— — acetophenonoxim (Bischler) 441.
— — phenyläthylamin (Bischler) 441.
— benzoyloxypropylen (Nef) 968.
— benzyl-hydroxylamin (Beckmann) 817.
— — salicylamid (Beckmann) 1092.
— caryakrylamin (Goldschmidt) 750.
— citraconfluoresceïn (Hewitt) 40.
— menthylamin (Wallach u. Kuthe) 719.
— nikotin (Étard) 372.
— nitrokresol (Michel u. Grandmougin) 967.
— oxyfumarsäureäther (Nef) 565.
— phenyl-äthylamin (Purgotti) 1055.
— — auramin (Stock) 45.
— succinylphenylhydrazin (Michaelis) 918.
Acetylen-dicarbonsäuremethylester, Einw. v. Diazobenzolimid (Michael) 440.
— diuramidocrotonsäureester (Biginelli) 78.
Achroglobin (Griffiths) 96.
Acidum oleinicum crudum (Dieterich) 1034.
Acker-boden, Durchlässigkeit und Verdunstung (Gilbert) 116.
— erde, Nitrifikation (Dehérain) 119. — Wassergehalt nach längerer Trockenheit (Demoussy u. Dumont) 117. (Reiset) 118.
— erden, Best. d. Phosphors. (Carnot) 147.
Acidbutyrometrie (Gerber) 665.
Adenin (Balke) 67. — Fällung (Krüger) 986. — Konst. (Krüger) 802.
Adeps Lanae (Arnold) 835.
Adipinketon (Hentzschel und Wislicenus) 322. — aus Holzölen (Hentzschel) 322.
Äpfelsäuren, substituierte (Guye) 24.
Äsculin, Einw. auf d. Organismus (Modica) 660.

Äthan-hexacarbonsäureäthyläther (Mulliken) 563.
— sulfosäurephenylester (Schall) 861.
— tetracarbonsäureäthyläther (Mulliken) 563.
Äthanoyl-äthobenzol (Béhal und Auger) 716.
— dimethophen (Béhal u. Auger) 717.
— mesitylen (Béhal u. Auger) 717.
— toluol (Béhal u. Auger) 716.
— tripropyltaïn (Chancel) 29.
— xyol (Béhal u. Auger) 717.
Äther d. Fettreihe, Darst. (Krafft u. Roos) 407*. — gemischte, Zers. d. Wasserstoffsäuren (Lippert) 471.
Ätherifikation durch doppelte Zers. (Bertoni) 862.
Ätherschwefelsäuren sekundärer Alkohole (Krüger) 65.
Äthoxalyloxaminsäureester (Decev) 498.
Äthoxy-acetylamidochinolin, Darst. (Dahl & Co.) 408*.
— ana-monoacetylamidochinolin (Vis) 454.
— antipyrin, Darst. (Farbwerke) 246*.
— fumarsäureäther (Nef) 566.
— hydracetin, Darst. (Riedel) 408*.
— phenyl-amidochinolin (Ephraim) 820.
— — hydrazin, Darst. (Riedel) 408*.
— — methylpyrazolon, Darst. (Farbwerke) 128*.
— sulfaminbenzoësäure (Metcalf) 203.
— toluolsulfonamid (Metcalf) 203.
Äthyl-acetylaceton (Nef) 969.
— akrylamid (Moureau) 258.
— alkohol, Einw. v. Borfluorid (Gasselin) 256. — Oxydation im Tierkörper (Pohl) 380.
— anilin, Darst. v. Laktylderivv. (Chem. Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cie.) 855*. — Verh. gg. naszierendes Br (Vaubel) 917.
— arabinosid (Fischer) 586.
— benzoësäure (Béhal u. Auger) 716.
— benzuramido-bernsteinsäureester (Biginelli) 74.
— — fumarsäureester (Biginelli) 73.
— benzylanilin, Sulfoss., Darst. (Farbenfabriken) 991*.
— butyrolakton (Sanda) 428.
— camphersäureäther (Hoogewerff u. van Dorp) 75.
— chinonoxim (Bridge) 971.
— chinovosid (Fischer u. Liebermann) 1088.
— cymolketon (Claus) 42.
— dicarboxyglutaconsäureäthyläther (Ruhemann) 51.
— dinitrodihydrophenazin (Kehrmann und Messinger) 1004.
— glucosid (Fischer) 586.
— glutaconsäureäthyläther (Ruhemann) 51.
— grün, Lichtempfindlichkeit (Liesegang) 1116.
— methylenamin (Henry) 644.
Äthyl-oxyazoxazindicarbonsäure (Henry u. v. Pechmann) 26.
— phenanthridon (Gräbe u. Wander) 482. (Pictet u. Patry) 819.
— phenylketoxim (Trapesonzjanz) 265.
— piperidin (Stöhr) 452.
— propylätherschwefelsäure (Krüger) 65.
— pyrogallolacetal (Causse) 1003.
— rhamnosid (Fischer) 586.
— toluidinsulfosäure (Schmidt) 478.
— tripropylaminoäthanat (Chancel) 29.
Äthylen-bromid, Einw. v. Phenylhydrazin (Harries) 438.
— chlorhydrin, Einw. von Phenylhydrazin (Aloisi) 438.
— cyanmethyldimethyldihydropyridon (Guareschi) 648.
— diamin, Einw. auf Nitrophenole (Jedlicka) 684.
— sulfinsäure (Baumann u. Walter) 28.
Äthylidenpropionsäure (Fittig) 797. (Zincke u. Küster) 805.
Akkumulatoren (Schoop) 556.
Akonitalkaloide (Dunstan und Carr) 586. (Dunstan u. Jowett) 587.
Akonitin (Dunstan u. Carr) 586.
Akridin, Oxydation (Gräbe u. Lagodzinski) 485.
— farbstoffe, neue Bildungsweise (Möhlau u. Fritzsche) 46.
— orange (Reverdin) 550.
Akridon (Gräbe u. Lagodzinski) 484.
Akroalbumose (Kühne) 1095.
Akryl-amid, Substitutionsprodd. (Moureau) 66.
— amide, substituierte (Moureau) 258.
— chlorid, Einw. auf d. Alkohole und die Phenole (Moreau) 257.
— nitril (Moureau) 258.
— säure, neue Darstellungsart (Moureau) 65.
— — anhydrid (Moureau) 257.
Aktinolithschiefer, magneteisenreiche, vom Mesabé-Iron-Range (Bayley) 843.
Alabandin v. Tombstone (Moses) 769.
Alaune, wasserfreie, Isomorphismus (Klobb) 643.
Albumose, Fällung (Macwilliam) 156. — Molekulargewicht (Sabanejeff) 212.
Albumosen (Kühne) 590. 1095. — Nährwert (Hildebrandt) 541.
Alchemisten, österreichische, Adelsdokumente (Bauer) [1120].
Aldehyde, Farbenreaktionen (Nickel) 888. — Kondensation mit Cyanessigs. (Fiquet) 432.
Aldoxime, aromatische, Verh. gegen Isocyanate (Goldschmidt u. van Rietschoten) 752. — Molekularrefraktion (Trapesonzjanz) 249. — stereoisomere (Claus) 442.
Algin (Villon) 1069.
Alizarin (Perkin u. Hummel) 1063.
— blaugrün (Gräbe u. Philips) 483.
— cyanine, Darst. (Farbenfabriken) 405*.

Alizarin-farbstoffe (Farbenfabriken) 551*.
— grün (Gräbe u. Philips) 483.
Alkali-borate, neue (Reischle) 355.
— carbonat, Darst. (Vogt u. Wichmann) 508*. — Darst. mittels Elektrolyse (Spilker u. Löwe) 173.
— cellulose, Einw. auf Schwefelkohlenstoff (Cross, Bevan u. Beadle) 32.
— — xanthinsäure (Cross, Bevan und Beadle) 33.
— chloride, Elektrolyse (Fitzgerald) 958*.
— dichromate, Technologie (Häussermann) 174.
— halogenpyroselenite (Muthmann und Schäfer) 9.
— metalle, elektrolytische Darst. (Borchers) 627.
— phosphate, Darst. (Albert, H. u. E.) 639*.
— selenbromide (Muthmann u. Schäfer) 9.
Alkalien, elektrolytische Gewinnung (Faure) 896*. — mafsanalytische Best. in den Alkaliarseniten (Favrel) 291.
Alkaloid v. Cocculus leurifolius (Plugge) 761. — zerfliefsliches, v. Lupinus albus (Soldaini) 372.
Alkaloide, Best. (Ranwez) 787; in galenischen Präparaten (Ranwez) 890; in d. Gewächsen (Grandval u. Lajoux) 597; mittels Quecksilberjodid - Kaliumjodid (Grandval und Lajoux) 668; nach Van Ledden-Hulsebosch (Lieunigh) 890. — Furfurolreaktionen (Wender) 295. — d. Gelsemium sempervirens (Cushny) 275. — mafsanalytische Best. (Vitali) 144. — Nachw. (Lindeman u. Motteu) 295. — d. Samen v. Lupinus albus (Soldaini) 276. — in d. Wurzel v. Corydalis cava (Freund u. Josephi) 923.
Alkaptonharn (Garnier u. Voirin) 103.
Alkaptonurie (Embden) 947.
Alkohol, absoluter (Squibb) 471. — Best. in gehaltreichen Weinen (Wetzke; Kulisch) 296. — Reinigung durch Natriumsuperoxyd (Villon) 629.
Alkohole, einwertige Erkennung u. Nachw. (v. Bittó) 157. — Einw. v. Akrylchlorid (Moureau) 257. — Ermittlung aus den spez. Gew. (Windisch) [308]. — Kondensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (Brochet u. le Boulenger) 429. — künstl. Altern (Villon) 954. — Reaktion mit Diazotoluolsulfos. (Metcalf) 203.
Alkylmalonsäureester, gebromte (Ruhemann) 1002.
Allo-cinchonin (Lippmann u. Fleifsner) 823.
— phansäureester (Schröter u. Lewinski) 799.
— zimmtsäure, neue Synthese (Liebermann) 325.
Allyl-alkohol, Verb. mit Br (Louguinine u. Kablukov) 9.
— indol (Michaelis u. Luxembourg) 918.
Allyl-indolcarbonsäure (Michaelis und Luxembourg) 918.
— methyl-indol (Michaelis u. Luxembourg) 918.
— — indolcarbonsäure (Michaelis u. Luxembourg) 918.
— menthylsulfoharnstoff (Wallach u. Kuthe) 719.
— phenylhydrazin Derivv. (Michaelis und Luxembourg) 918.
— tolylhydrazin, Derivv. (Michaelis und Luxembourg) 918.
— verbindungen, Umwandlung in Propenylverbb. (Angeli) 935.
Alnoit (Smyth jun.) 832.
Aluminate, alkal., Zers. durch Thonerde (Ditte) 911.
Aluminium (Packard) 628. 846. — Best. in Knochenkohle (Wiechmann) 292. — Legierungen mit Antimon (Hoeveler) 527. — als Raffinierungsmittel für andere Metalle (Leo) 802. — unvollkommene Oxydation (Pionchon) 643. — Vorbereitung für galvanische Überzüge (Wegner u. Gührs) 928*.
— beizen (Pickles) 127*.
— chlorid, Synthesen (Genvresse) 37.
— chloridsynthese (Biltz) 804.
— fabrikation, Fortschritte (Dreyfus) 341.
— phosphat v. Guyana (Gautier) 979.
— phosphate, natürl. (Gautier) 389.
— sulfat, Fabrikation (Buisine, A. u. P.) 173.
— verfahren d. Ggw. (Bucherer) 845.
Alurgit (Penfield) 977. 978.
Amalgambildung (Staats) 417.
Ameisensäureamylester (Kondakoff) 1082.
Amide, Darst. (Verley) 713.
Amido, siehe auch Amino.
Amido-acetnaphtalidmonosulfosäure (Ammelburg) 920.
— acetophenonoxim (Bischler) 441.
— aceton (Pincus, G. u. G.) 798.
— äthylbenzoësäure (Bamberger u. Dieckmann) 81.
— äthyltoluylatbromhydrat (Salomon) 263.
— azokörper, Darst. aus Diamidodiphenylmethanbasen (Leipziger Anilinfabrik) 247*.
— benzaldehyd, Einw. d. Cyanessigäthers (Guareschi) 454.
— benzamid, Derivv. (Finger) 439.
— benzoësäuren, Diagnose (Oechsner de Coninck) 437.
— benzyl-amin (Busch) 578.
— — amine (Busch) 582.
— — phenylhydrazine (Busch) 584.
— bromchinolin (Claus u. Howitz) 577.
— chinaldin (Ephraim) 820.
— chinolin (Claus u. Massau) 578.
— chinoline, Darst. (Combes) 52.
— chlorchinolin (Claus u. Schöller) 577.
— derivate, Fixierung der Gruppe $=CH_2$ (Trillat) 438.

Amido-dialkyltoluidine (Bernthsen) 44.
— dichlorbenzol, Einw. v. salpetriger Säure (Zettel) 1091.
— dimethyl-anilin, Formylderivv. (Pinnow u. Pistor) 200.
— — chinolin (Marckwald) 36.
— dioxybenzol (Pollak) 682.
— ditolylamin, Darst. (Farbwerke) 781*.
— heptamethylen (Markownikow) 859.
— hexahydrocymol (Wallach) 1058.
— hydrinden (König) 448.
— ketone (Pincus, G. u. G.) 798.
— kresol (Gattermann) 434.
— kresotinsäure (Gattermann) 434.
— methyl-chinaldin (Marckwald) 36.
— — chinaldinanacarbonsäure (Marckwald) 36.
— naphtol, Darst. (Cassella & Co.) 782*. — Monosulfos. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 512*.
— — disulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 780*. — Darst. (Cassella & Co.) 959*.
— — sulfosäure (Dahl & Co.) 960*; (Gattermann) 434. — Darst. (Dahl & Co.) 248*.
— — sulfosäuren (Reverdin u. de la Harpe) 275.
— oxynaphtoësulfosäure, Darst. (Ges. für chem. Industrie) 781*.
— phenetolacetopyrogallol (Dzierzgowski) 862.
— phenol (Gattermann) 434. — Einw. v. Chlor (Zincke u. Küster) 805. — Kondensation mit Oxychinon (Kehrmann u. Messinger) 1005.
— phenole, alkylierte, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 704*.
— phenol-äther, Darst. (Farkwerke) 407*.
— — salze, Einw. v. Natriumsulfit (Lumière u. Seyewetz) 38.
— phenyl-anthranilsäure (Gräbe u. Lagodzinski) 484.
— — chinolin (Combes) 52.
— — methyloxybiazolon (Freund u. Haase) 264.
— propyl-methylketon (Pincus, G. u. G.) 799.
— — toluylat (Salomon) 263.
— pyrazol (Bouveault) 70.
— resorcin (Pollak) 682.
— salicylsäure (Gattermann) 434.
— sulfosäuren, aromatische, Affinitätsgrößen (Ebersbach) 189.
Amidoxyl-buttersäure (v. Miller u. Plöchl) 325.
— capronsäure (Stepjan) 325.
— caprylsäure (Schneefuß) 325.
— isobuttersäurenitril (Münch) 325.
— säuren (v. Miller u. Plöchl) 325.
— valeriansäure (Osterhelder) 325.
Aminbasen, Eisenrückstände (Chem. Fabrik Grünau-Landshoff & Meyer) 896*.
Amine, Farbenreaktionen (Nickel) 888. — Lsgg. mit Säuren (Konowalow) 676. — Wärmeerscheinungen beim Mischen mit Säuren (Konowalow) 906.
Amino, siehe auch Amido.
Amino-butendiamid (Thomas-Mamert) 363.
— valeriansäure (Menozzi u. Pantoli) 1050.
Ammoniak, Nachw. mit Nessler'schem Reagens (Neumann) 337. — Rkk. bei niedrigen Temperaturen (Christensen) 348.
— salze, Umwandlung im Blut (Marfori) 1097.
— wasser, Verarbeitung (Blum) 501.
Ammonium, Sulfide u. Polysulfide (Bloxam) 642. — überschwefelsaures (Elbs) 560.
— bleihaloide (Wells u. Johnston) 22.
— chloridbleitetrachlorid (Wells) 524.
— molybdoselenit (Péchard) 421.
— molybdosulfit (Péchard) 357.
— nitrat, Gewinnung (Benker) 640*.
— sulfophosphat (Glatzel) 349.
Amyl-alkohol, aktiver, Darst. (Rogers) 713.
— vierter primärer (Tissier) 358.
— benzol (Tissier) 359.
— essigester (Kondakoff) 1082.
— phenol, tertiäres (Fischer u. Grützner) 366.
Amylenhydrat, Wrkgg. (Harnack und Meyer) 329.
Anaemie (Bohland) 601.
Analgen, Isomere u. Verwandte (Vis) 454.
Analyse, agrikulturchem., Ausführung (Keith) 664. — chem. Tafeln (Hampe) [505]. — elektrometrische (Behrend) 132. — qualitative, Anleitung (Schmidt) [506]. — qualitative chem. Anleitung (Arnold) [505]. — quantitative, durch Elektrolyse (Rüdorff) 622. — technisch-chem., Anleitung (Medicus; Horn) [504].
Analytische Chemie, kurzes Lehrbuch (v. Miller und Kiliani) [506]. — Lehrbuch (Buchka) [507].
Anemonin (Schoor) 60.
Anethol, Einw. v. salpetriger Säure (Boeris) 936.
Angelikaquelle zu Bad Tönnisstein (Thörner) 886.
Anhydro-dianilidobernsteinsäure (Reifsert) 435.
— hippursäureester (Weiss) 1046.
— pentamethylolhydroxyvaleriansäurelakton (Rave u. Tollens) 528.
Anilide in zwei Modifikationen (Bischoff und Walden) 264.
Anilidorakrylsäure (Reifsert) 435.
— hippuroflavin (Rügheimer u. Küsel) 1005.
— maleïnanilsäure (Reifsert) 435.
Anilin, Kondensation mit Pyruvidsäurederivate (Simon) 717.
— azobrenzkatechin (Witt u. Mayer) 39.
— azhydrochinon (Witt u. Johnson) 431.
— basen, Brechungsvermögen (Zecchini) 557.
— schwarz, Erzeugung auf Wolle (Öhler) 510*.

Anilintinten (Ganswindt) 180; (Dieterich) 804.
Anilsaccharinphenyläther (Jesurun) 868.
Anisantialdoxim (Goldschmidt u. van Rietschoten) 753.
Anisidin, Darst. v. Laktylderivv. (Chem. Fabrik vorm. Goldenberg, Goromont & Cie.) 855*.
Anissynaldoxim (Goldschmidt u. van Rietschoten) 752.
Anorganische Verbb., Konst. (Werner) 16. — (Werner u. Miolati) 912.
Anstrich-farben (Becker) 552*.
— masse (Cosineru) 1014*.
Anthra-chinolinchinon, Oxyderivv. (Gräbe u. Philips) 482.
— gallol (Perkin u. Hummel) 1063.
Antidiphtherin (Klebs) 875.
Antimon, Doppelhaloide (Wheeler) 1080. — Doppelhaloide mit Rubidium (Wheeler) 964. — Erstarren verd. Lsgg. (Küster) 1007. — Photochemie (Liesegang) 1036. — Best. geringer Mengen (Clark) 148. — elektrolytische Trennung vom Kupfer (Smith u. Wallace) 157. — Jodosulfid (Ouvrard) 413. — maßanalytische Best. (Jean) 157. — Trennung v. Arsen (Garnier) 495; Trennung v. d. Metallen der 5. u. 6. Gruppe (Cushman) 775.
— blau (Sebor) 318.
— chlorosulfide (Ouvrard) 351.
— Sulfophosphat (Glatzel) 350.
— trisulfid, schwarze Varietät (Mitchell) 254.
Antinervin 614.
Apocinchonin (Hesse) 487.
Aponarceïn, Darst. (Freund u. Frankforter) 246*.
Apotheker, der angehende (Berendes) [310].
Apparat zur Best. d. CO_2 (Lunge) 345. — zur Entnahme von Wasserproben aus größerer Tiefe (Sclavo) 143. — zur Fettbest. (Greiff) 335. — für Lötrohrbeschläge auf Glas (Goldschmidt) 390. — zur ununterbrochenen Best. des spez. Gew. v. Fll. (v. Divis) 313.
Aprikosen-bäume, Krankheit (Aderhold) 121.
— kernöl (Micko) 108.
Aquarellfarben, Darst. (Horadam) 406*.
Aragonit aus dem Tunnel v. Neussargues (Gonnard) 1032.
Archäischer Distrikt v. Strehla (Klemm) 884.
Arengzucker, Unters. (Geerligs) 1114,
Argyrodit (Penfield) 833.
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Synthese mittels $AlCl_3$ (Schramm) 365.
Arsen, Best. in Eisenerzen (Pattinson, J. u. H. S.) 290; geringer Mengen (Clark) 148. — Einfl. auf Kupfer (Roberts-Austen) 176. — Jodosulfid (Ouvrard) 413. — Nachw. in alkal. Lsgg. (Clark) 148. — Nachw. nach dem Reinsch'schen Verf. (Clark) 148. — Sublimationsprodukte (Retgers) 641. — Trennung v. Antimon (Garnier) 495; v. d. Metallen d. 5. und 6. Gruppe (Cushman) 775.
Arsen-chlorosulfide (Ouvrard) 351.
— kies von Weiler (Scherer) 770.
— suboxyd (Retgers) 642.
— sulfophosphat (Glatzel) 350.
— trioxyd. Verbb. mit Schwefeltrioxyd (Stavenhagen) 10.
— trisulfid, Absorption u. physiologische Wrkg. (Vitali) 101.
Arsenige Säure, Umwandlung im Organismus (Vitali) 96.
Artesische Brunnen (Carter) 1017.
Arzneistoffe, Ausscheidung durch d. Magen (Kandidow) 615.
Asaprol (Merck) 876; (Sinibaldi) 1108.
Asellinsäure (Fahrion) 26.
Askosporen, Züchtung auf Thonwürfeln (Elion) 283.
Aspidium filix mas, äther. Öl (Ehrenberg) 279.
Assimilation einiger Kulturpflanzen (Broocks) 95.
Atikonsäuren (Fittig) 798.
Atmosphäre, chem. Geschichte (Phipson) 841. — Zus. (Petermann u. Graftian) 710.
Atmung d Frosches (Dissard) 97.
Atmungsprozeß bei den Pflanzen, Wrkg. des Lichtes (Purjewicz) 95.
Atomgewichte v. Stas (van d. Plaats) 250.
Atractylis-Inulin (Tanret) 474.
Augite, sogenannte Sanduhrform (Blumrich) 243.
Auramine (Stock) 44.
Aurin, Darst. (Heumann) 511*.
Auripigment (Grattarola) 723.
Ausdehnungsgesetz, Mendelejeff'sches (Luther) 1048.
Auswaschen (Raikow) 1073.
Auswurfstoffe, Desinfizieren (Stier) 639*.
Aviditäten (Shields) 137.
Axinit, chem. Natur (Rheineck) 1023. — v. Oisans (Offret u. Gonnard) 979.
Azelaïnsäure, Ringketone (Mayer) 422. — Synthese (Haworth u. Perkin jun.) 915.
Azo-allyltolyl (Michaelis u. Luxembourg) 918.
— benzolpyrazoloncarbonsäuremethylester (v. Rothenburg) 802.
— farbstoff, blauroter, aus Dehydrothioxylidin (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 312*.
— farbstoffe, alkaliechte, aus $\alpha_1\alpha_4$-Dioxynaphtalin (Farbenfabriken) 1040*. — aus d. Amidonaphtoldisulfos., Umwandlung (Cassella & Co.) 960*. — basische, säureechte, aus Diazobenzyldialkylaminen (Cassella & Co.) 1040*. — Bildg. auf d. tierischen Fasern (Pokorny) 848. — blaurote, aus Dehydrothiocumidin (Aktienges. f. Anilinfabrikat.) 312*. — blauschwarze, aus d. Amidooxynaphtalindisulfos., Darst.

(Oehler) 990*. — Darst. mit Diazosulfosäurerest (Lange) 511*. — Darst. aus einer neuen Dioxynaphtalindisulfosäure (Farbwerke) 780*. — aus Diamidodisulfosäure abgeleitete (Cassella & Co.) 960*. — Fabrikation (Brooke, Simpson und Spiller, Green u. Lawson) 703*. — aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin (Farbwerke) 405*. — d. o-Nitrophenols (Täuber) 440. — orange, aus Toluylendiaminsulfos., Darst. (Oehler) 990*.
Azo-imid (Curtius) 201.
— imide (Michel) 935.
— nitrotoluolnitrokresol (Michel u. Grandmougin) 967.
— verbindung (Meldola u. Burls) 202.
— verbindungen d. o-Reihe (Meldola, Hawkins u. Burls) 264. 440.
Azoxazin (Henry u. v. Pechmann) 26.

Bacillen d. Tetanus, toxische Substanz (Courmont) 827; (Brieger & Cohn) 828. — Vork. v. Cellulose (Dreyfuss) 941. — Siehe: Bakterien etc.
Bacillus anthracis, Wrkg. des Lichtes (Ward) 61. — butyri fluorescens (Lafar) 460. — d. Mäuseseuche-Laser (Laser) 282. — melochloros (Lafar) 460.
Bacterium Furfuris (Wood und Willcox) 214.
Baddeleyit (Fletcher) 237.
Bakterien, Chemie (Warington) 1006. — d. Cholera asiatica (Stutzer und Burri) 90. — Diastatische Wrkg. (Cavazzani) 217. — Einfl. d. Lichtes (Buchner) 661. — Entwickelung in verschiedenen Wässern (Schwalm) 1008. — Schwefelwasserstoffbildung (Petri und Maafsen) 534. — Stoffwechselprodd. (Hesse) 826. — Zerstörung in verunreinigtem Flufsw. durch Infusorien (Attfield) 457. — Siehe: Bacillen etc.
— gehalt d. Rheinw. (Stutzer u. Knublauch) 458.
— gifte (Buchner) 760.
— kulturen, Konservierung (Hauser) 691.
— zahl im W. (Siedler) 594.
— zellen, gefärbte, Pleochroismus (Ammann) 458.
Baldisserit (Issel) 840.
Bamle, neue Mineralspezies (Michel) 1025.
Bananen (Mierau) 535.
Barium, Atomgewicht (Richards) 13. — dinitrochlortoluylsaures, Krystallform (Beckenkamp) 1001.
— butyrat, Löslichkeitsbest. (Deszáthy) 194.
— hydroxyd, Anw. in der Butteranalyse (Laves) 298.
— molybdoselenit (Péchard) 421.
— permanganat, Darst. (Muthmann) 15.
Barium-sulfat, Behandlung bei d. Analyse (Phinney) 288. — kolloïdale Modifikation (Buchner) 319.
— superoxyd, Einw. von NH_3 (Michel u. Grandmougin) 1080.
Baryt, Anw. in d. Zuckerindustrie (Beaufret) 1114. — v. Aspen (Kemp) 725.
Basalte d. Euganeen (Negri) 885. — der Oberlausitz, granitische Einschlüsse (Beyer) 242.
Basalttuff (Roth) 885.
Basen, organ., Chlorjodide (Pictet und Krafft) 81.
Baumwolle, Selbstentzündung (Häpke) 397.
Baumwoll-garne, Bleichen in Kötzern od. Spulen (Breinl u. Karrer) 928*.
— saatmehl (Gebek) 385.
— samenkuchen (Gebek) 385.
— samenöl, Nachw. in Schmalz (Crook) 895. — Nachw. im Schweinefett und Olivenfett (Gantter) 170.
— stearin (Hart) 1039.
Bausteine, Härtungsmethoden (Glinzer) 846.
Bedrucken von Wolle (Read, Holliday & Sons) 509*.
Behenolsäure, Konst. (Baruch) 422.
Beizen v. Baumwolle mit Alkaliplumbat (Bonnet) 1115.
Beizfärbungen, Theorie (Liebermann) 342.
Belonesia (Scacchi) 841.
Beleuchtungsfrage (Boubnoff) 661.
Benzaldehyd (Gattermann) 434. — Einw. auf Oxalessigester (Wislicenus) 808; v. Säureamiden (Bülow) 808.
Benzaldehydphenylpropylthionaminsäure (Michaelis u. Jacobi) 814.
Benzal-azipyrazoloncarbonylbenzalhydrazin (v. Rothenburg) 802.
— pyrazoloncarbonsäuremethylester (v. Rothenburg) 802.
Bens-aminsulfosäure (Jesurun) 863.
— hydroxam-säure, Derivate (Werner) 367.
— — säuren (Lossen) 432; (Hantzsch u. Werner) 808.
— hydroximsäuren (Werner) 367.
— uramido-buttersäureester (Biginelli) 71.
— — crotonsäureester (Biginelli) 71.
Benzenyl-chloroximessigsäure, Derivate (Werner) 368.
— iminonitril (Pinner) 813.
Benzidin, Kondensation mit Formaldehyd (Durand, Huguenin & Co.) 511*.
Benzil-amidobutylphenazin (Jedlicka) 570.
— anilid (Lachowicz) 324.
— dianil (Lachowicz) 324.
— ditolyl (Lachowicz) 325.
— hydrazon, Reduktionsprodd. (Purgotti) 1055.
— nitrobutylphenazin (Jedlicka) 570.
— oxime (Minunni u. Ortoleva) 1056.
Benzin, elektrische Erregung (Göhring) 1117.

Benzin-brände (Richter) [400]. — künstliche Hervorrufung (Gilbert) 637.
— brenner, dochtloser (Barthel) 129.
Benzo-cyanine (Reverdin) 1115.
— nitril (Bouveauil) 70.
— phenantrolin (Marckwald) 36.
— phenone, substituierte (Moore und O'Regan) 938.
— resinol (Lüdy) 333.
— trimethylphloroglucin (Hesse) 687.
Benzoë, Handelssorten (Lüdy) 615.
— säure (Lüdy) 333. — Sulfone (Genvresse) 715. — Vork. in d. Nebennieren (Stadelmann) 942.
— — anhydrid, Cl- u. Br-Derivv. (Moore u. O'Regan) 938.
— — ester (Lüdy) 333.
— — sulfinid, Einw. von PCl_5 (Jesurun) 862; (Fahlberg) 864.
Benzoïn-aniltoluid (Lachowicz) 824.
— anilid (Lachowicz) 324.
— tolylanilid (Lachowicz) 825.
Benzol (Reverdin) 550. — Einw. v. Chloral (Biltz) 804. — Konst. (Baeyer) 682. — Reinigung (Friswell) 365.
— azocyanessigäther (Krückeberg) 68.
— derivate, Verh. gg. nascierendes Brom (Vaubel) 430. 917.
— sulfonamid, Einw. von Formaldehyd (Magnus-Levy) 817.
Benzole, substituierte (Genvresse) 38.
Benzoyl-acetoxypropylen (Nef) 968.
— aceton (Nef) 968. — Benzoylierung (Claisen) 433.
— acetyloxypropylen (Nef) 968.
— amido-acetophenon (Bischler u. Howell) 369.
— — oxypropionsäurephenylester (Weiss) 1087.
— benzoësäure, Verh. gg. Hydroxylamin (Thorp) 204. 443.
— benzoyloxypropylen (Nef) 968.
— benzyl-hydroxylamin (Beckmann) 817.
— — salicylamid (Beckmann) 1092.
— chinonoxim (Bridge) 972.
— cinchonin (Léger) 455.
— citraconfluorescein (Hewitt) 40.
— diacetylmethan (Claisen u. Smith) 1054.
— dihydromethylketol (Bamberger und Sternitzki) 266.
— dimethylpyrazol (Balbiano u. Marchetti) 198.
— diphenyl (Perrier) 199.
— hydrocoton (Hesse) 687.
— iridol (de Laire u. Tiemann) 821.
— naphtol (Perrier) 43. 200.
— nikotin (Etard) 532.
— nitrokresol (Michel und Grandmougin) 967.
— nitrosodiphenylamin (Bridge) 972.
— oxyisocrotonsäureäther (Nef) 563.
— reten (Perrier) 200.
— salicylnitril (Beckmann) 1092.
Benzoyl-superoxyd, Molekulargewicht (Orndorff u. White) 188. 315.
Benzyl-akonitimid (Giustiniani) 938.
— alkohol, Sulfone (Genvresse) 715.
— amin (Mason) 751. — Einw. v. Thionylchlorid (Michaelis) 814. — Weinsäure- u. Citronensäurederivv. (Giustiniani) 938.
— chinonoxim (Bridge) 971.
— citraminsäure (Giustiniani) 938.
— citrimid (Giustiniani) 938.
— dihydrodinitrophenazin (Kehrmann und Messinger) 1004.
— dimethylpyrimidin (Pinner) 812.
— glucosid (Fischer) 586.
— hydroxylamin, Säurederivate (Beckmann) 1692.
— penthiazolin (Pinkus) 47.
— phenanthridon (Gräbe u. Wander) 482; (Pictet u. Patry) 819.
— salicylamid (Beckmann) 1092.
— tartraminsäure (Giustiniani) 938.
— toluidin (Brooke, Simpson, Spiller und Green) 959*.
Benzyliden-allyltolylhydrazon (Michaelis u. Luxembourg) 918.
— benzhydrylamin (Michaelis) 815.
— chininoxinsäure (Claus u. Stohr) 685.
— menthylamin (Wallach u. Kuthe) 719.
— methoxycinchoxinsäure (Claus u. Stohr) 685.
— perinitronaphtylamin (Meldola u. Streatfeild) 576.
Bergamottöl, Wertbest. (Kobbe) 164.
Bergbau in d. siebenbürgischen Landesteilen (Weiss) 728.
Bergkork, canadischer (Harrington) 724.
Berichtigung (Traube) 348.
Berkefeldfilter (Kirchner) 86. 825.
Bernstein-bäume, baltische (Conwentz) 728.
— säure, Krystallform (Wyrouboff) 1002.
— säuren, alkylsubstituierte (Hjelt) 796.
Bertrandit, krystallisierter, v. Stoneham u. Mt. Antero (Penfield) 725.
Beryllium (Gibson) 319.
Betaïn, Einw. d. Alkalien (Scheibler) 196. — Vork. in Malzkeimen (Schulze und Frankfurt) 973. — Vork. im Wurmsamen (Jahns) 257.
Bewässerung, unterirdische (Torricelli) 618.
Biacenaphtylidenchinon (Gräbe u. Gfeller) 481.
Bier 950; (Jalowetz; Vogel u. Luff) 304; (Vogel u. Luff) 396. — Borsäuregehalt (Brand) 179. — Kolorimetrie (Aubry) 698. — Konservierung mittels Kohlens. (Gosio) 304. — Krankheiten (Will) 848. — Surrogate, Unters. (Wahl u. Henius) 697.
Biere, aräometrische Prüfung (Sidersky) 299. — ausschankreife, Keimgehalt (Dömens) 308.
Bierglasdeckel, bleihaltige (Falck) 492.

Bindungen, doppelte, Einfl. d. Halogene auf d. optischen Wert (Carrara) 184. 557.
Biotit (Becke) 1029.
Birkenteer, Unterscheidung v. Tannenteer (Hirschsohn) 1068.
Bis-äthophenylpropandion (Béhal u. Auger) 716.
— dimethophenylpropandion (Béhal und Auger) 717.
— methophenylpropandion (Béhal und Auger) 716.
— trimethophenylpropandion (Béhal und Auger) 717.
Biuretreaktion (Balke) 67.
Blätter, gefallene, Zus. (Stone und Fullenwider) 650.
Blay-Hitam (Santesson, H. u. C. G.) 951.
Blei, Doppelchloride mit Ammonium (Randall) 561. — Doppelhaloide mit Kalium (Herty) 192. — elektrolytische Trennung vom Quecksilber (Smith und Moyer) 336. — elektrolytische Trennung vom Silber (Smith und Moyer) 336. — Fällung als Sulfid, Einfluſs d. $CaCl_2$ (Mertons) 156. — maſsanalytische Best. (Alexander) 293; (Laurie) 1106. — Metallurgie (Hannay) 302. — Nachw. im Harn (Frankel) 294. — Trennung von Kupfer durch Elektrolyse (Nissenson) 1103; v. d. Metallen d. 5. u. 6. Gruppe (Cushman) 775; v. Silber (Jannasch) 295; u. volumetrische Best. (Lindemann u. Motteu) 1106.
— glanz, eigentümliches Vorkommen (Thomson) 236.
— hüttenprozeſs in Freyhung (Gümbel) 1023.
— kaliumhaloide (Wells) 524.
— methylgallat (Biétrix) 715.
— oxyde, Eigenschaften (Bonnet) 1115.
— röhren für Wasserleitungen (Lecco) 867.
— sulfophosphat (Glatzel) 350.
— superoxyd, Einw. v. NH_3 (Michel und Grandmougin) 1080.
— tetracetat (Hutchinson u. Pollard) 713.
— tetrachlorid (Friedrich) 256. 913. — Doppelsalze (Wells) 523.
— — chinolinchlorhydrat (Classen und Zahorsky) 22.
— — chlorammonium (Classen u. Zahorsky) 22.
— — pyridinchlorhydrat (Classen und Zahorsky) 22.
— weiſs, Darst. (de Ferranti und Noad) 640*; auf elektrolytisch. Wege (Stevens) 247*. — Fabrikation (de Ferranti und Noad) 126*; (Browne) 958*. — unschädlicher Fabrikation (Nursey) 301.
Bleichen von Textil- und Papierstoff im Vakuum (Hermite, Paterson u. Cooper) 127*.
Bleich-kalk, Fabrikation (Hurter) 126*.
— mittel, verbessertes (Castner) 959*.
Blende, silberhaltige, Behandlung [illegible] 958*.
Blueït (Penfield) 833.
Blut, diabetisches (Lépine u. Metroz) [illegible] — klinische Unters. (Grawitz) [illegible] Nachw. in d. Magen- und Darmkanal (Weber) 395.
— farbstoffe, phosphorhaltige [illegible]
— gefäſse, Resorption (Auber) [illegible]
— gerinnung (Kossel) 377.
— körperchen (Buchner) 544. [illegible]
— serum, bakterienfeindliche u. globulicide Wrkgg. (Buchner) 660. — immunisierende Substanz (Aronson) 601. — nitrifizierende Wrkg. (Emmerich u. Tsuboi) [illegible]
— — therapie (Buchner) 331; (Wassermann) 941.
— zucker, Best. u. Umsetzung (Schenck) [illegible]
Boden, Entgiftung (Helbig) 120. — nitrifizierende Prozesse (Enklaar) [illegible] — Unters. (Kühn) 143; (Snyder) [illegible] — Siehe: Ackerboden, Ackererde.
— konstituenten, Adsorptionsvermögen u. Hygroskopizität (v. Dobeneck) [illegible]
— proben, ungarische (Jolles) [illegible]
Bor, Best. (Moissan) 151. — Einw. im elektrischen Bogens (Moissan) [illegible]
— bromid, Verbb. mit d. Phosphorhalogenen (Tarible) 352.
— eisen (Warren) 996.
— karbid (Mühlhäuser) 747.
— säure, Best. (Krüss und Reinicke) [illegible] (Gilbert) 773. — industrielle Best. (Le Roy) 291. — in Naturprodd. (Deniges) 113.
— verbb., Molekularvolum (Ghira) [illegible] 563.
— wasser, Bereitung (Guiraud) [illegible]
Boracite, bromierte (Rossean und [illegible] 388.
Borax, Darst. (Warren) 173. — als Grundlage d. Acidimetrie (Salzer) [illegible]
Borneol, acyklische Isomere (Barbier) [illegible]
Boronatrocalcit (Gilbert) 773. — Best. d. Bors. (Le Roy) 291.
Branntweine, Verbesserung (Villon) [illegible]
Brauergerste, russische, Zus. (Tschirch) 501.
Braunit (Gorgeu) 722.
Braunkohle, Best. d. Brennwertes (Fischer) 1012.
Brauwasser, Salze (Matthews und Fuller) 304.
Brazilit (Hussak) 836.
Brechweinstein, Beständigkeit v. Lösungen, Legg. (Grüner) 732. — Best. [illegible] 496.
Brenner für Benzin ohne Docht (Bunte) 129.
Brennwert, Best. (Fischer) 1012.
Brenzkatechin (Nietzky und Noll) [illegible] Azoderivv. (Witt u. Mayer) 39. — [illegible] rivv. (Dzierzgowski) 861. — Einw.

Chlor (Zincke u. Küster) 805; v. Schwefelsäure) 481.
Brenzkatechin-monobenzoat (Witt und Mayer) 39.
Brenztraubensäureäther (Genvresse) 66.
Briefwechsel v. Berzelius und Liebig (Carrière) [310].
Brillant-Alizarinblau G (Reverdin) 1115.
Brom, Best. im Harn (Nicolle) 1032. — quantitative Trennung von Chlor und Jod (Macnair) 594. — Trennung v. Jod und Chlor (Jannasch und Aschoff) 773. — Verhalten bei der Substitution in d. aliphatischen Reihe (Herzfelder 1081.
— äthyltoluylamid (Salomon) 263.
— akrylsäuren (Thomas) 24.
— benzoësäure, Darst. (Gräbe) 476.
— — anhydrid, Bildg. (Moore u. O'Regan) 938.
— camphersäureanhydrid (Aschan) 370.
— chinolin (Claus u Howitz) 577; (Claus und Vis) 866.
— essigsäure (Kastle und Keiser) 561.
— gallussäure (Biétrix) 41.
— nikotinsäure (Claus und Pychlau) 55.
— propionsäureäthylester, Reaktion mit Natriumnitrit (Lepercq) 562.
— propyltoluylamid (Salomon) 263.
— thymol, Darst. (Plancher) 646.
— — phosphorsäureäther (Plancher) 645.
— wasserstoff, Hydrate (Pickering) 253.
Brot, Veränderungen beim Schimmeln (Hebebrand) 662.
— bereitung, Reform (Lehmann) 1020.
— frage (Sell) 608.
Brucin (Meulenhoff) 1065.
Brunnenwässer im Geschiebelehm (Bauer) 878.
Brushit (Gautier) 238. 978.
Buche, Samenproduktion (Weber) 375.
Büchermacherei, moderne (Keith) 664.
Bürette mit automatischer Nullpunkteinstellung (Eberhardt und Jäger) 1069. — für schnelle Titrierung (Garbutt) 1069.
Bulbocapnin (Freund und Josephi) 924.
Butanondiamid (Thomas-Mamert) 363.
Butter, Analyse, allgem. Methode (Brullé) 161; mit BaO_2 (Laves) 298. — Einfl. d. Futters auf d. Zus. (Morse) 386. — Fälschungen, Bekämpfung 285. — Lecithingehalt (Wrampelmeyer) 663. — Nachw. von fremden Fetten (Houzeau) 160. — Prüfung (Sohn) 1111. — Temperaturerhöhung beim Vermischen mit Schwefelsäure (Hairs) 161. — Unters. (Späth) 892. — Wassergehalt 110. — Siehe: auch Naturbutter etc.
— fälschung in England (Wilney) 950.
— fett, Schwefelsäurehydrolyse (Rideal) 598.
Butter-säureamylester (Kondakoff) 1082.
Butyl-alkoholgärung und Butylferment (Beyerinck) [637].
— benzol (Brochet u. Le Boulenger) 429.
— ferment (Beyerinck) 690.
Butyrozentrifuge (Gerber) 665.
Butyryl-äpfelsäureanhydrid (Guye) 25.
— amidoacetophenon (Bischler u. Howell) 869.
— fenchylamin (Binz) 261.
— menthylamin (Wallach) 719.

Cäsium, Best. (Wells) 546. — Doppelhaloide mit Arsen (Wheeler) 560.
— borate (Reischle) 355.
— chloridbleitetrachlorid (Wells) 524.
— oxyd, Einw. von Wasserstoff (Beketow) 934.
— salze, Krystallform (Tutton) 1077.
— verbb., reine (Wells) 546.
Caffearin (Palladino) 721.
Caffeïn (Balke) 67. — Best. (Grandval u. Lajoux) 166. — Chem. Charakteristik (Hilger) 695. — Salze (Schmidt) 57.
Cajeputöl (Forné) 1009.
Calcium-butyrat, Löslichkeitsbest. (Deszáthy) 194.
— carbonat, Krystallisation (Vater) 1100.
— disulfit, Anw. in der Zuckerindustrie (Lachaux) 1114.
— oxyjodid (Tassilly) 560.
— plumbat, Dissociation (Le Chatelier) 417.
— sulfat, Semihydrat (Potilitzin) 470. — saures (Endemann) 190.
Camphansäuremethylamid (Auwers und Schnell) 370.
Camphen, Einw. v. P_2O_5 (Marsh u. Gardner) 268.
— phosphonsäuren (Marsh u. Gardner) 268.
Campher, halogenhaltige Derivv. (Kipping u. Pope) 205. — stellungsisomerer (Knövenagel) 42.
— gruppe (Alvisi) 74.
— methylaminsäure (Auwers u. Schnell) 370.
— säure (Auwers u. Schnell; Aschan) 370. — Derivv. (Rupe u. Maull) 75. — Ester (Brühl) 51. — Säurefunktionen (Massol) 720. — substituierte Isoimide (Hoogewerff u. van Dorp) 74.
Campholsäure, Einw. v. Jodwasserstoffs. (Guerbet) 447.
Camphylcyanmethyldimethyldihydropyridon (Guareschi) 648.
Canfieldit (Penfield) 833.
Cannelkohle aus dem Ostrau-Karwiner Becken (Gröger) 182.
Capronsäure, normale, Darst. (Tripier) 527.
Caramel, Best. (Stern u. Prager) 300.
Carbäthoxy-akrylsäureäther (Nef) 564.
— amidopropionsäure (Lengfeld u. Stieglitz) 567.
— chinonoxim (Bridge) 971.

Carbäthoxy-nitrosodiphenylamin (Bridge) 972.
Carbaminsäure, Vork. im Harn (Abel u. Muirhead) 1096.
— ester, Einw. d. Thionylchlorids (Schröter u. Lewinski) 799.
Carbanilido-anisantialdoxim (Goldschmidt u. van Rietschoten) 753.
— cuminantialdoxim (Goldschmidt u. van Rietschoten) 753.
Carbazol, neue Synthese (Täuber) 366. — Verwandlung in Indol (Zanetti) 818.
Carbide (Mühlhäuser) 697. 747. 933. 984.
Carbol-kalk, Desinfektionswert (Dräer) 869.
— schwefelsäure, antisept. Wrkg. (Biel) 873.
Carbomethoxyamidopropionsäure (Lengfeld u. Stieglitz) 567.
Carbon-hydrozimmtsäure (Bamberger u. Lodter) 449.
— toluidoanissynaldoxim (Goldschmidt u. van Rietschoten) 753.
Carbonyle (Mond) 191.
Carbonylzahl (Benedikt u. Strache) 168.
Carbonado (Rousseau) 851.
Carborundum (Mühlhäuser) 626. 933; (Blake) 953; (Acheson) 964. — Analyse (Mühlhäuser) 984. — Darst. u. Eigenschaften (Moissan) 909.
Carbotoluido-anisantialdoxim (Goldschmidt u. van Rietschoten) 753.
— cuminantialdoxim (Goldschmidt u. van Rietschoten) 753.
Carboxyhämoglobin, Verdrängung des CO durch Sauerstoff (Bertin-Sans u. Moitessier) 758.
Carnin (Balke) 67. — Fällung (Krüger) 986.
Carpaïn (van Rijn) 84.
Carvacrol (Etard) 49.
Carvacrylamin (Goldschmidt) 750.
Carvol (Goldschmidt) 749. — Oxydation (Wallach) 445.
Carveole (Wallach) 1057. 1058.
Carvomenthol (Baeyer) 1094.
Carvomenthylamin (Baeyer) 866.
Carvone (Wallach) 1056.
Carvylphenylharnstoff (Goldschmidt) 750.
Caseïn, Verdauung (Salkowski) 222.
Caseïne (Arthus) 689.
Cathartinsäure der Senna (Gensz) 235.
Cellulose, amorphe, Darst. (v. Falkenstein u. Böhm) 1015*. — Auflösen (Cross, Bevan u. Beadle) 703*. — Derivv. (Cross, Bevan u. Beadle) 319. — Vork. in Bacillen, Schimmel- und anderen Pilzen (Dreifuſs) 941. — Krystallisation (Gilson) 530. — Nitrierung (Cross, Bevan u. Beadle) 702*. — Thioderivv. (Cross, Bevan u. Beadle) 32.
— thiocarbonate (Cross, Bevan u. Beadle) 32.
Cement-fabrikation, Fortschritte (Erdmenger) 954.
— industrie, Fortschritte (Michaëlis) 742.
Cerchlorid (Pettersson) 14.
Cerealin (Wood u. Willcox) 214.
Ceresin, Fabrikation (v. Boyen) 397. 636. 1011. 1036. — Feuergefährlichkeit (Lach) 743. 851.
Cerussit (Molengraaff) 1022.
Cetewayo-Kartoffel, Zus. (v. Asbóth) 162.
Cetraria pinastri (Kobert) 535.
Chaywurzel, Farbstoffe (Perkin u. Hummel) 1063.
Chemie, anorganische (Remsen) [638]. — Beziehungen zur Bakteriologie (Becker) 457.
Chemikerkalender (Biedermann) [403].
Chemische Arbeit, wirtschaftliche Bedeutung (Wichelhaus) [404].
— Arbeiten, Ausführung (Schwanert) [507].
— Formen (Flawitzky) 902.
— Umwandlung, Bedingungen (Armstrong) 135.
Chiastolith (Becke) 239.
Chilisalpeter, Gehaltsgarantie (Gilbert) 626. — Unters. (Niederstadt) 289.
China-alkaloide, neue isomere Jodäthylverbb. (Skraup u. v. Norwall) 823.
— rinde, Unters. mittels d. Perforiermethode (van Ledden-Hulsebosch) 163.
— säure (Ssanotzki) 1096.
Chinhydron (Sell u. Easterfield) 574.
Chinin (Hesse) 489. — gerbsaures (de Vrij) 1006. — Prüfung (de Vrij) 295. — Umwandlungen (Skraup) 688.
— säure, Alkylderivv. (Claus u. Stohr) 684. — Derivv., Rotationsvermögen (Cerkez) 373.
— — methylbetain (Claus u. Stohr) 684.
Chinolin, Amidoderivv. (Ephraim) 820. — — Derivv. (Claus) 576.
Chinoline, Bildg. aus Indolen (Ferratini) 443. — hydrierte (Bamberger u. Dieckmann) 81.
Chinolin-acetobrenzkatechin (Dzierzgowski) 862.
— acetopyrogallol (Dzierzgowski) 862.
— derivate, Synthesen (Niementowski) 939.
— säure, Bildg. aus Alizarinblau (Gräbe u. Philips) 484.
— synthese, Baeyersche (Marckwald) 36.
— verbindungen d. Anthra- u. Flavopurpurins, Darst. (Farbwerke) 1016*.
Chinon, Halogenderivv. (Ling u. Baker) 1089.
— hydrodicarbonsäureester (Kischner) 474.
— oxim, Äther (Bridge) 970.
— oxime, Anw. zu Dampffarben (Prud'homme) 1115.
Chinovit (Fischer u. Liebermann) 1088.
Chinovose (Fischer u. Liebermann) 1088.
Chionanthin (v. Schulz) 821. 866.
Chitine, verschiedenartige (Krawkow) 209.
Chlor, Best. in W. (Fairley) 888. — Darst. (Raynaud) 173; (Lyte u. Steinhart) 508*.

— elektrolytische Darst. (Häussermann) 341; (Faure) 896*. — Fabrikation (Townsend) 953. — flüssiges (Fribourg) 189. — maßanalytische Best. (Friedheim) 144. — quantitative Trennung v. Jod u. Brom (Macnair) 594. — Trennung v. Jod u. Brom (Jannasch u. Aschoff) 773. — ultrarotes Spektrum (Ångström u. Palmaer) 902. — Verh. bei d. Substitution in d. aliphatischen Reihe (Herzfelder) 1081.
— aceto-brenzkatechin, Derivv. (Dzierzgowski) 861.
— — phenon, Derivv. (Dzierzgowski) 861.
— aceton, Darst. (Fritsch) 407*.
— benzoësäure, Darst. (Gräbe) 476.
— — anhydrid, Bildg. (Moore u. O'Regan) 938.
— brom-cuminsäure (Plancher) 645.
— — cymol (Plancher) 645.
— — terephtalsäure (Plancher) 645.
— — toluylsäure (Plancher) 645.
— campher, Einw. v. Zinkchlorid (Étard) 49.
— chinolin (Claus u. Schöller) 576; (Claus u. Junghanns) 866; (Claus u. Kayser) 920.
— essigsäure (Kastle u. Keiser) 561.
— gas, Steigerung d. Energie (Kellner) 895*.
— jodobenzol (Willgerodt) 321.
— jodobenzole, isomere (Willgerodt) 804.
— jodosobenzol (Willgerodt) 321.
— jodosobenzole, isomere (Willgerodt) 804.
— kalklösungen, Gewichte (Lunge u. Bach ofen) 254.
— natrium, Gefrierpunkt verdünnter Lsgg. (Jones) 410.
— oxybenzoësäure, Darst. (v. Heyden Nachf.) 408*.
— toluidin (Claus) 683.
— wasserstoff, Best. (Jumeau) 148. — ultrarotes Spektrum (Ångström u. Palmaer) 902.
Chlorate, Best. (Roberts) 733.
Chlorit, manganhaltiger (Hamberg) 839.
Chlorocodide (Göhlich) 83.
Chloroform, alkoholhaltiges, Zers. (Brown) 1067. — Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 824*. — Nachw. im Harn (Vitali) 778. — Oxydation mit Chroms. (Erdmann) 795. — Zers. (Brown) 332; (Schacht u. Biltz) 338.
Chloromelanit (Damour) 1024.
Cholera (Koch) 227. — asiatica, Immunität (Wassermann; Pfeiffer u. Wassermann) 91. — eine Nitritvergiftung (Emmerich u. Tsuboi) 332. — in Deutschland 1892—93 (Koch) 828. — v. 1892 in Hamburg (v. Pettenkofer) 870. — Immunität durch d. Milch geimpfter Ziegen (Ketscher u. Gamaleia) 608. — Verbreitungsweise u. Verhütung (Flügge) 106.
— ausleerungen, Desinfektion (Dräer) 869.
Cholera-bacillen, Abtöten in W. (Nijland) 1018. — lebende, Verschleppung in d. Luft (Uffelmann) 459. — Nachw. in W. und Fäces (Schill) 283. — Verbreitung durch Luftströme (William) 829. — Verh. im Eise (Renk) 217.
— bacillus, bakterienfeindliche Eigenschaften (Gabritschewsky u. Maljutin) 459. — Einfl. d. Wasserbakterien bei d. Gelatineplattenkultur (Rehsteiner) 1008. — Tinktion (Rahmer) 459.
— bakterien (Stutzer u. Burri) 90. — Abtötung durch Torfmull (Stutzer u. Burri) 767. — Dauer d. Lebensfähigkeit im Kanal-, Fluß- u. Trinkw. (Stutzer u. Burri) 459. — Verb. auf Nahrungs- u. Genußmitteln (Friedrich) 460. — Vernichtung in d. Wasserleitungsröhren (Stutzer) 106.
— diagnose (Koch) 88.
— gift (Sobernheim) 765; (Uschinski) 829.
— kulturen, Tierinfektionsverss. (Hammerl) 829.
— rotreaktion (Koch) 89; (Bleisch) 92; (Gorini) 460.
— schutz (Sobernheim) 765.
— tod, Deutung als Nitritvergiftung (Klemperer) 764; (Emmerich u. Tsuboi) 765.
— vibrio (Kiessling) 460.
— vibrionen (Uschinski) 830.
Cholin (Meulenhoff) 761; (Kunz-Krause) 951. — Vork. in Malzkeimen (Schulze u. Frankfurt) 973; im Wurmsamen (Jahns) 257.
Chondrostibian (Igelström) 770.
Chrom, Best. (Spüller u. Kalman) 775; im Ferrochrom (Spüller u. Kalman) 338. 735; in Ferrochrom (Spüller u. Kalman) 888. — Darst. (Sternberg u. Deutsch) 640*.
— basen, Konst. (Jörgensen) 996.
— beizen (Pickles) 127*.
— eisenstein, Best. d. Cr. (Spüller u. Kalman) 775.
— farben, Fabrikation (de Ferranti u. Noad) 126*.
— fluorid, Anw. in d. Färberei u. Zeugdruckerei (Koepp & Co.) 960*.
— oxalate, Absorptionsspektren (Magnanini u. Bentivoglio) 558.
— oxyd, Darst. auf trocknem Wege (Schöffer) 175. — wolframsaures (Smith u. Dieck) 749.
— pyroschwefelsäure (Recoura) 414.
— schwefelsäure (Recoura) 255.
— stahl, Best. d. Cr (Spüller u. Kalman) 775.
— wolframat, krystallisiertes (Smith u. Dieck) 470.
Chromo-dischwefelsäure (Recoura) 255.
— sulfochromsäure (Recoura) 255.
— trischwefelsäure (Recoura) 255.

Chromosot (Polenske) 491.
Chrysen, Abbau (Bamberger u. Chattaway) 450.
Chrysophansäure (Mörbitz) 235.
Chrysopikrin (Kobert) 535.
Chylurie (Guareschi) 764.
Cider 950.
Cinchonibin (Jungfleisch u. Léger) 455.
Cinchonidin (Hesse) 489. — Drehungsvermögen (Schuster) 921.
Cinchonin (Hesse) 486.
— säuren, substituierte, Alkyl- u. Alkylenderivv. (Claus) 684.
Cinnamuramidocrotonsäureester (Biginelli) 72.
Cinnamylamidoacetophenon (Bischler u. Howell) 369.
Cinnamylidenbenzhydrylamin (Michaelis) 815.
Cinnamylureïd (Biginelli) 72.
Citraconfluoresceïn (Hewitt) 39.
Citrazinamid (Sell u. Easterfield) 574.
Citrazinsäure (Sell u. Easterfield) 574.
Citronellal (Semmler) 860.
— oxim (Semmler) 860.
Citronellapimelinsäure (Semmler) 860.
Citronellon (Semmler) 860.
Citronensäure (Salzer) 529.
Citronensäure, Darstellung mittels Gärung (Wehmer) 457. — Stellung im Stoffwechsel (Wehmer) 536.
Cocaïn, Verh. gg. Borax (Lewy) 867.
— chlorhydrat, Schmelzpunkt (Hesse) 687.
— reaktion (Schaerges) 888.
Codeïn (Göhlich) 88.
Collagen im Auge (Mörner) 942.
Conchinin (Hesse) 489.
Coniin (Heut) 277. — Rotationsvermögen (Zecchini) 1062.
Coniston-Schiefer von Shap (Hutchings) 841.
Coprahöl, Reinheitsprüfung (Millian) 169.
Corneamukoid (Mörner) 942.
Corybulbin (Freund u. Josephi) 924.
Corycavin (Freund u. Josephi) 924.
Corydalin (Freund u. Josephi) 924.
Corydin (Freund u. Josephi) 924.
Cotinin (Pinner) 277; (Étard) 372.
Cotochinon (Hesse) 687.
Cotohydrochinon (Hesse) 687.
Croccokobaltsalze, Darst. (Jörgensen) 997.
Crotonsäure (Angeli) 48.
Cryptiolit (Scacchi) 841.
Cumin-antialdoxim (Goldschmidt und van Rietschoten) 753.
— synaldoxim (Goldschmidt u. van Rietschoten) 753.
— uramidocrotonsäureester (Biginelli) 72.
Cupriblau (Reverdin) 550.
Cuprosulfophosphat (Glatzel) 350.
Cutikularisation (Van Wisselingh) 535.
Cutin (Van Wisselingh) 535.
Cyan (Zettel) 198. — Best. in Gasreinigungsmassen (Leybold) 984. — Gewinnung aus Destillationsgasen organ. stickstoffhaltiger Körper (Hornig) 509*.
— aceton, angebliches Hydrazon (Bouveault) 70.
— acetylcamphyldiacetonamin (Guareschi) 648.
— amidrazon (Bamberger und de Gruyter) 1004.
— benzolsulfochlorid (Jesurun) 863.
— dimethylpyridon (Guareschi) 648.
— guanidinformel (Bamberger und Seeberger) 320.
— phenylhydrazine, Konst. (Bamberger u. de Gruyter) 1004.
— tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, Darst. (Farbwerke) 1040*.
— wasserstoff, Best. (Jumeau) 148. — Bildg. durch Einw. v. Salpeters. auf Zucker etc. (Burls, Evans u. Desch) 645. — Nachw. (Lopes) 150.
— — säure in d. Pflanzen (van Romburgh) 93.
Cyanide, Darst. (Barr, Macfarlane, Mills u. Young) 958*. — Gewinnung aus Leucht- und Heizgas (Foulis) 703*.
Cylin (Kossel) 377.
Cymidin, Darst. (Haarmann u. Reimer) 552*.
Cymol (Béhal und Auger) 717; (Wallach) 1058.
Cymyl-acetamid (Claus) 42.
— carbonsäure (Claus) 42.
— essigsäure (Claus) 42.
Cyto-globin (Kossel) 377.
— plasma (Zacharias) 461.

Dämpfe, giftige, Einfl. auf d. Organismus (Lehmann) 871. — thermische Eigenschaften (Battelli) 137.
Dampf-desinfektion (Rot) 490.
— kesselkorrosionen (Buchner) 952.
Daphniphyllin (Plugge) 762.
Darmfäulnis (Ziemke) 881.
Dekanaphten (Rudevitsch) 576. 857; (Subkow) 857.
Depolarisatoren, Natur (Armstrong) 136. 791.
Dermatol (Causse) 432. 682.
Descloisite v. neuen Fundorten (Hillebrand) 725.
Desinfektion (Traugott) 826; (Noerdlinger) 856*. — mittels Ammoniakdämpfen (v. Rigler) 282. — mit Ferrisulfat (Buisine, A. und P.) 284. — der städtischen Abwässer (Ivánoff) 867. — mit Teer (Danilewsky) 605. — mit Wasserdampf (Dunker) 107. — d. Wohnräume (Chamberland u. Fernbach) 606.
— apparat (Roth) 490.
— mittel, Saprolierung (Scheurlen) 869.
Desmotroposantonige Säure (Andreocci) 281
Desoxydigitogensäure (Kiliani) 328.

Destillation kleiner Flüssigkeitsmengen im Vakuum (Angeli) 936.
Destillier-apparat (Müller) 8.
— aufsatz (de Koninck) 845.
Desyl-anilide (Bischler u. Fireman) 267.
— naphtalid (Bischler u. Fireman) 267.
— toluid (Bischler u. Fireman) 267.
Deuteroalbumose (Sabanejeff) 212.
Dextrinbegriff, Verflüchtigung (Griefsmayer) 681.
Dextrose, Gärung (Tate) 1006. — Reduktionsgleichungen (Luff) 166; (Holzner) 296.
Diabetes (Helbig) 104.
Diabetiker, N-Ausscheidung (Leo) 603.
— brot (Ebstein) 104; (Helbig; Hefelmann) 105.
Diacet-anilidobernsteinsäure (Junghahn u. Reifsert) 435.
— essigsäuremethyläther (Claisen u. Zedel) 1053.
— toluidobernsteinsäure (Junghahn und Reifsert) 435.
Diacetyl-citrazinamid (Sell und Easterfield) 574.
— cotohydrochinon (Hesse) 687.
— oxypropylen (Nef) 969.
Diäthobenzoylmethan (Béhal u. Auger) 716.
Diäthoxydiamidodiphenylmethan, Darst. (Farbwerke) 991*.
Diäthyl-amidomonooxybenzol (Pollak) 681.
— benzuramido-äpfelsäureester (Biginelli) 73.
— — fumarsäureester (Biginelli) 73.
— oxyazoxazin (Henry u. v. Pechmann) 26.
— — carbonsäure (Henry u. v. Pechmann) 26.
— oxynitroazoxazin (Henry und v. Pechmann) 26.
Diäthylen-disulfon (Baumann u. Walter) 28.
— oxydsulfon (Baumann u. Walter) 28.
Diakridonyl (Gräbe u. Lagodzinski) 485.
Diallyl (Angeli) 48. — Verbindung mit Br (Louguinine u. Kablukov) 9.
— ditolyltetrazon (Michaelis und Luxembourg) 918.
Diamant, Einw. des elektrischen Bogens (Moissan) 908.
Diamanten, künstl. (Rousseau) 351.
Diamido-bernsteinsäuren, isomere (Farchy u. Tafel) 799.
— diphenoläther, Kondensation mit Formaldehyd (Durand, Huguenin & Co.) 511*.
— diphensäure, Darst. (Farbwerke) 781*.
— diphenylmethanbasen, benzylierte (Gesellsch. f. chem. Industrie) 551*.
— hexamethylen (Kischner) 473.
— naphtalinsulfosäure, Darst. (Cassella & Co.) 959*.
— propionsäure (Klebs) 800.
— phenol, Salze (Lumière u. Seyewetz) 436.
— propylessigsäure (Reifsert) 818.
Diamine, Einw. auf Anhydride zweibasischer Säuren (Anderlini) 200. — monoalkylierte, Einw. v. Pikrylchlorid (Kehrmann und Messinger) 1003.
Diamylen (Kondakow) 857.
Dianilido-bernsteinsäure, Abkömmlinge (Junghahn u. Reifsert) 435.
— chinolin (Ephraim) 820.
— hippuroflavin (Rügheimer u. Küsel) 1005.
Dianisylguanidin, Darst. (Riedel) 464*.
Diaphtherin (Steinmetz) 768.
Diapocinchonin (Hesse) 488.
Diastase, künstl. (Jegorow; Ljubawin) 212. — Nachw. in d. Blättern (Jentys) 890. — aus Weizen (Jegorow) 212. — Wrkg. auf Stärke (Dott) 825.
Diazo-benzol, Einw. von Phenylhydrazin (Wohl) 325.
— — sulfat, Zers. in Isoamylalkohol (Orndorff u. Hopkins) 569.
— farbstoffe, beizenfärbende, aus Diamidosalicyls. (Cassella & Co.) 811*.
— körper, Zersetzungsgeschwindigkeit (Hausser u. Müller) 71.
— verbindungen, Zers. (Metcalf; Parks) 203; (Shober) 575.
— toluolsulfosäure (Metcalf) 203. — Rk. mit Alkoholen (Metcalf) 203; mit Methylalkohol (Parks) 203.
Dibenzamido-dianilidobernsteinsäure (Rügheimer u. Küsel) 1005.
— propylmalonsäure (Reifsert) 818.
Dibenzhydroxamsäure, Konst. (Minunni u. Ortoleva) 1055.
Dibenzimidin (Pinner) 813.
Dibenzenylhydrazin (Pinner) 813.
Dibenzoacetophenontetraureïd (Biginelli) 74.
Dibenzoyl-aceton (Claisen) 433. 1054.
— azoxazol (Angeli) 647.
— dimethylpyrazol (Balbiano u. Marchetti) 197.
— irigenin (de Laire u. Tiemann) 821.
— isoacetylmethan (Nef) 968.
— methan (Claisen) 433.
— oxypropylen (Nef) 968.
— salicylaldoxim (Beckmann) 1092.
Dibenzyl-amin (Mason) 751.
— anilin, Sulfoss., Darst. (Farbenfabriken) 991*.
— diamidoditolylphenylmethan (Brooke, Simpson, Spiller u. Green) 959*.
— oxyharnstoff (Michaelis u. Schröter) 813. 814.
— salicylaldoxim (Beckmann) 1092.
Dibrom-benzol, Einw. v. Natrium (Hosaeus) 320.
— bernsteinsäure, Einw. d. Anilins (Reifsert) 434; d. Toluidins (Junghahn u. Reifsert) 435.
— — ester, Einw. v. Natriumäthylat (Pum) 680.
— chinolin, Jodmethylat, Krystallform (Beckenkamp) 1001.
— gallussäuremethyläther, Derivv. (Biétrix) 715.

Dibromglyoximperoxyd (Holleman) 365.
— lävulinsäure, Konst. (Wolff) 798.
— nitroacetonitril (Holleman) 365.
— trimethylgallussäure (de Laire u. Tiemann) 822.
Dibutylbenzol (Brochet und le Boulenger) 429.
Dicarbo-base Wessel's (Schall) 69.
— pyrazolsäure (Marchetti) 425.
Dichinolin, neues, Synthese (Ruttan) 52.
Dichte, Best. bei festen Körpern, nach d. Methode d. Schwebens (Ostwald) 520.
Dicinchonin (Hesse) 488.
Dicyandiamid, Konst. (Bamberger u. Seeberger) 320.
Didiamidodiphenyl (Täuber) 366.
Differenzialmanometer (Recknagel) 674.
Diffusion durch eine Kautschukmembran (Reychler) 250.
Digestionsflasche zur Bereitung saurer Bodenauszüge (Snyder) 887.
Digitogenin, Derivv. (Kiliani) 327.
Digitonin, Darst. (Kiliani) 327.
Digitsäure (Kiliani) 328.
Digitoxin (Masius u. Van Aubel) 232.
Dihydrindenoxyamin (Spilker) 326.
Dihydro-äthoxyantipyrin (Farbwerke) 408*.
— carveole (Wallach) 1057.
— collidindicarbonsäureäther (Garelli) 450.
— methylketol (Bamberger und Zumbro) 265; (Bamberger u. Sternitzki) 266.
— methylketolylketopropionsäureester (Bamberger u. Sternitzki) 266.
— naphtalin (Bamberger u. Lodter) 448.
— terpineol (Baeyer) 1094.
— tetramethyliretol (de Laire u. Tiemann) 822.
Dihydroxy-pyridine (Ruhemann) 327.
— tropidin (Einhorn u. Fischer) 754.
Diiso-nitrosobromisosafrol (Levi) 646.
— propyl (Konowaloff) 1083.
Dijodchinon (Kehrmann u. Messinger) 1003.
Dijodylmethylamid (Seliwanow) 29.
Dijodxylol (Töhl u. Bauch) 37.
Diketo-buttersäure, Phenylhydrazon (Bischler) 426.
— hexamethylen (Kischner) 473.
— — tetrachlorid (Kischner) 474.
— pentene, gechlorte, Imidoderivv. (Zincke u. Fuchs) 439.
Diketone (Nef) 967; (Claisen) 1052. — Reduktion (Japp u. Klingemann) 275. — symmetrische, der aromatischen Reihe (Béhal u. Auger) 716.
Dimekonindimethylketon (v. Hemmelmayr) 570.
Dimesitoylmethan (Béhal u. Auger) 717.
Dimethoxy-dichlorchinon (Jackson u. Grindley) 261.
— hydrochinon (Hesse) 687.
— phenylpiazin (Mason u. Dryfoos) 752.
Dimethyl-äthyl-carbinol (Kondakow) 857.
— — essigsäure (Herschmann) 196.
Dimethyl-äthyl-nitromethan, Synthese (Bewad) 1084.
— — piperazin (Stöhr) 81.
— — pyrazin (Stöhr) 78. 453.
— äthylenäther (Lippert) 472.
— amidobenzoësäure (Lauth) 1055.
— anilin (Pesci) 571. — carboxylierte Derivv. (Lauth) 1055.
— benzonitril (Bouveault) 70.
— chinolin (Ruttan) 52; (Ferratini) 443.
— diacetyl-furfuran (Mulliken) 563.
— — furan (Zanetti) 568.
— — pyrrol (Zanetti) 30. 1050; (Mulliken) 563.
— diazin (Dennstedt) 441; (Stöhr) 575.
— dicinnamylpyrrol (Zanetti) 31.
— formamid (Verley) 714.
— indol (Ferratini) 443.
— isoxazolcarbonsäureäther (Claisen und Zedel) 1053.
— malonsäure (Königs u. Hörlin) 797.
— paracotoïn (Ciamician u. Silber) 940.
— phenantrolin (Marckwald) 36.
— phtalid (Gucci) 68.
— piperazin (Stöhr) 80.
— propanal (Tissier) 358.
— pyrazin (Stöhr) 78; (Pinous, G. u. G.) 799.
— tetrahydronaphtylalkin (Bamberger und Lodter) 449.
Dinatriumplatosulfoplatinat (Schneider) 1080.
Dinitro-brenzkatechin (Nietzky u. Moll) 805.
— butylanilin (Jedlicka) 569.
— diphenyläthylendiamin (Jedlicka) 684.
— resorcinbenzeïn (Cohn) 807.
— tertiärbutylphenol (Jedlicka) 569.
— soacetondicarbonester (Henry und von Pechmann) 25.
Dionaea muscipula (Göbel u. Löw) 1065.
Dioxindol (d'Aladern) 370.
Dioxy-alizarinblau (Gräbe u. Philips) 483.
— heptadecylsäure (Fahrion) 27.
— naphtalin, Diacetylester, Krystallform (Beckenkamp) 1001.
— — disulfosäure, Darst. (Farbenfabriken) 991*. — Darst. aus Amidonaphtoldisulfos. (Farbenfabriken) 507*. — neue (Farbwerke) 405*.
— — monosulfosäure, Darstellung (Farbenfabriken) 312*.
— naphtoësäuren, zwei isomere (Ges. für chem. Industrie) 781*.
Diphenyl-äthyl-amin, symmetrisches (Purgotti) 1055.
— — oxamid (Purgotti) 1055.
— amidokyanidin (Ephraim) 815.
— anilidokyanidin (Ephraim) 815.
— dichloräthylen (Bilts) 804.
— dihydrotetrazin (Pinner) 813.
— furfuran (Engler u. Dengler) 261.
— gruppe (Löwenherz) 1092.
— indicarbonsäure, Darst. (Farbwerke) 781*.

Diphenyl-indole (Bischler u. Fireman) 267; (Japp und Murray) 1093.
— naphtindol (Japp und Murray) 1093.
— naphtoindol (Bischler u. Fireman) 267.
— osotriazolidindicarbonsäure (Reifsert) 435.
— phenylhydrazokyanidin (Ephraim) 815.
— piazindihydrid (Mason) 751; (Mason u. Dryfoos) 752.
— tetraketon (Angeli) 647.
— tetrazin (Pinner) 818.
— toluindol (Bischler und Fireman) 267; (Japp und Murray) 1093.
Diphtal-imidopropylmalonsäureäthylester (Reifsert) 818.
— säure (Löwenherz) 1092.
Diphtherie (Aronson) 601.
— bacillus, Löffler'scher (Wernicke) 941.
— gift (Uschinski) 829.
— heilserum, Wertbest. (Behring u. Boer) 330.
— heilungsfrage (Behring) 331.
Dipikryläthylendiamin (Jedlicka) 684.
Dipropyl-äthylenäther (Lippert) 472.
— amidoessigsäure (Chancel) 30.
— aminoäthansäure (Chancel) 30.
Dipyrazolon-keton (v. Rothenburg) 801.
— methylenphenylhydrazon (von Rothenburg) 801.
Dipyridyle, methylierte (Stöhr u. Wagner) 451.
Direkt-Gelb (Reverdin) 1115.
— Orange (Reverdin) 1115.
Dis-antonige Säure (Andreocci) 587.
— azofarbstoffe s. Amidonaphtolsulfosäure (Cassella & Co.) 511*. — Baumwolle direkt färbende sekundäre (Farbenfabriken) 744*. — blaue, direkt färbende, aus Diamidodiphenoläthern (Farbenfabriken) 405*. — Darst. aus Amidonaphtoldisulfosäure (Cassella & Co.) 989*. — aus Diamidophenylbenzimidazol (Farbwerke) 406*. — aus Diamidosalicylsäure, beizenfärbende (Cassella & Co.) 782*. — Erzeugung auf d. Faser (Farbenfabriken) 512*. 991*. — violettschwarze, aus αp-Amidophenoldisulfosäure (Geigy & Co.) 1040*.
Dissociation, elektrolytische (Hädrich) 1042. — Best. (Noyes) 904. — nichtelektrolytische, in Lsgg. (Wildermann) 521. — des W. (Bredig) 467; (Wijs) 1047.
Dissociations-druck (Kuriloff) 467.
— wärme (Ebert) 931.
Distyrylamin (Posner) 436.
Disulfitverbindungen (Farbenfabriken) 550*.
Dithiobiurete, pentasubstituierte (Billeter) 475.
Ditoluidobernsteinsäure (Junghahn und Reifsert) 435.
Ditoluylmethan (Béhal u. Auger) 716.
Ditolylthioharnstoff als Fixiermittel (Conrad) 1086.
Ditolylenazon (Meyer jr.) 918.
Diuretinpräparat, neues (Gram) 947.
Dixyloylmethan (Béhal und Auger) 717.
Doppel-chloride, neue (Chassevant) 642.
— salze in Lsgg. (Linebarger) 185.
— salzsysteme, Lsgg. (Meyerhoffer) 5.
Dorstenia contrajerva, Bestandteile (Mussi) 940.
Drehung, elektromagnetische, einige Säuren und Salze (Hamburg) 1042.
Drehungsvermögen aktiver Salze (Guye) 249. — Einfl. organischer Lösungsmittel (Freundler) 250. — homologer Äther (Guye u. Chavannes) 250. — d. Körper einer homologen Reihe (Guye) 465. — optisches (Hädrich) 1042. — siehe: Rotationsverm.
Drogen- und Chemikalien-Wörterbuch (Buchner) [309].
Drosophyllum (Göbel und Löw) 1065.
Druck, kritischer (Altschul) 187. — osmotischer (Magnanini) 140; (Naccari) 316; (Le Blank) 929.
— verfahren mit Kobaltsalzen (Lumière, A. und L.) 635. — photographisches mit Chromaten (Liesegang) 181. — mit Zinnsalzen (Liesegang) 636. 743.
Dünndarm, Sekretion (Voit) 592.
Düngemittel, Analyse (Cantoni) 595. — Best. d. Salpeterstickstoffs (Kickx) 595. phosphorsäurehaltige (v. Dehn) 617.
Dünger, Ausstreuen (Stutzer; Vogel) 877.
— analyse, neue Methoden (Haley) 626.
Düngungsversuche (v. Knieriem) 878.
Dulcin (Kossel) 100; (Ewald) 101; (Hager; Thoms) 231; (Wender) 695; (Thoms; Weigle; Kossel; Ewald; Stahl) 875. — physiologische Wrkg. (Stahl) 232.
Dumortierit von Harlem (Diller) 725.
Dynamomaschine für metallurgische Versuchslaboratorien (Borchers) 345.
Dypnon (Engler und Dengler) 261.

Ecgonin (Einhorn u. Friedländer) 328.
Ecgonine, Amide (Einhorn u. de Norwall) 56.
Edeltannenöl (Bertram u. Walbaum) 85.
Eichengerbstoffe, Darst. (Trimble und Peacock) 1003.
Eigelb, Verfälschung (Tramard) 872.
Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbb. (Remsen) [638].
Einschmelzröhren, Verhütung d. Springens (Ullmann) 64*.
Eisen, Analyse (Parry und Morgan) 155. 292. — Best. d. C (Petterson u. Smith) 149. 496; (Julian) 393; (Ledebur) 984; (Göttig) 1104. — in Knochenkohle (Wiechmann) 292 — d. Phosphors (Macfarlane und Wilson) 145; (Carnot) 147. — Entfernung d. S (Stead) 341. — Fabrikation (Twynam) 127*. — gasvolumetrische

Best. d. C (Lunge) 496. — gediegen. v. Beresowsk (Daubrée und Meunier) 840. — Kohlung durch Cementation (Garnier) 356. — kolorimetrische Best. (Zega) 1033. — maskiertes, Nachw. in der Pflanze (Müller) 155. — maßanalytische Best (Jean) 157; (Mahon) 291. — mikrochem. Nachw. (Lemberg) 887. — mkr. Nachw. (Lemberg) 336. — Nachw. im Kupfersulfat (Griggi) 1032. — quantitative Abscheidung aus Metallsalzlsgg. (Wedding) 291. — Trennung von Al, Mn, Zn und Ca (Kosmann) 155; von anderen Körpern, nach Rothe (Ledebur) 154.
Eisen-beizen (Pickles) 127*.
— chloroborat (Rousseau u. Allaire) 15.
— erze, Best. d. As u. P (Pattinson, J. u. H. S.) 290. — titanhaltige, Best. des Phosphors (Baskerville) 147; Schmelzung im Hochofen (Knörtzer) 301.
— disulfid, krystallisiertes (Glatzel) 350.
— flüsse, Entschwefelung (Knörtzer) 628.
— glanz, künstl. Bildung (Müller) 619.
— kies von Kings (Moses) 830.
— mittel, Wirkungsart (Mörner) 225.
— nitrid (Fowler) 911.
— oxyd, phosphorsaures (Schneider) 748.
— phosphate, natürl. (Gautier) 889.
— präparate, leicht verdauliches, Darst. aus Blut (Merck) 1016*.
— salze, Elektrolyse (Vortmann) 1070.
— spat, kobalthaltiger (Bodländer) 881.
— stein, Brennen (Cowens) 126*.
— vitriol, Elektrolyse (Tichwinski) 911.
— wässer, Veränderung (Siedler) 550.
Eiweifs (Salkowski) 532. — bakteriologische Studien (Scholl) 755. — Best. (Klug) 499. — im Harn infolge des Geburtsaktes (Aufrecht) 222. — Nachw. im Harn (Alexander) 498. — pulverisiertes (Polenske) 491. — Wrkg. d. Kochsalzes auf d. Verdaulichkeit u. d. Umsats (Gabriel) 692. — Zers. bei Chlorose (Lipman-Wulf) 104; beim Menschen während d. ersten Hungertage (Prausnitz) 221.
— körper, aktive (Buchner) 544 — Bildg. in d. Pflanze (Thomae) 1065. — d. Nieren- und Leberzellen (Halliburton) 539. — Verb. mit Hämatinen (Bertin-Sans und Moitessier) 758.
— proben, neue, praktische Bedeutung (Ollendorff) 158.
— stoffe, Ausnutzung in der Nahrung (Krauss) 540.
— stoffwechsel (Pflüger) 222; (Schöndorff) 223.
— studien (van d. Marck) 84.
— träger (Voit) 696.
— umsatz bei Entfettungskuren (v. Noorden u. Dapper) 99.
— verdauung (Brod) 1065.
Elektrischer Bogen, Schmelzung und Verflüchtigung (Moissan) 410.
Elektrizität, Leitung durch Metalle (Ostwald) 5. — Wirken u. Wesen (Möller) [401].
Elektrolyse v. Alkalisalzen (Arrhenius) 519. — Anwend. in d. qualitativen Analyse (Kohn) 1031; in der quantitativen Analyse (Classen) 1032.
Elektrolyt, gallertartiger (Schoop) 556.
Elektrolytische Best. u. Trennungen (Vortmann) 1070. — Trennungen (Smith und Moyer) 335. — Laboratorium (Nissenson u. Rüst) 493.
Elektrometallurgie 627.
Elektromotorische Kräfte unlöslicher und komplexer Salze (Zengelis) 963. — Kraft, Bedeutung für elektrolytische Metalltrennungen (Freudenberg) 675.
Elektrosynthesen, organ. (Mulliken) 562.
Element, galvanisches, mit Kadmium und Ammoniaksalzen (Ditte); nach Leclanché (Ditte) 5.
Elementaranalyse auf nassem Wege (Heidenhain) 391.
Elemente, Kohlenstoffverbb. (Mühlhäuser) 697. — periodisches System (Alvisi) 411.
Endothermische Reaktionen, durch mechanische Kraft hervorgerufen (Lea) 905.
Energien der Bewegung der Gasmoleküle (Boltzmann) 411.
Entwickler, photographischer (Hauff) 783*. — System (Liesegang) 343.
Entwickeln, Zweck des Natriumsulfits (Liesegang) 635.
Enzyme (Buchner) 544. 660.
Eosin zum Färben v. Tomaten (Mac Elroy u. Bigelow) 613. — Lichtempfindlichkeit (Liesegang) 1116.
Epidichlornaphtalin (Erdmann) 268.
Episarkin (Balke) 67.
Erdalkali-metalle, elektrolytische Darst. (Borchers) 627.
— orthoplumbate (Kassner) 742. 844.
Erden, seltene, Best. d. Äquivalentes (Krüss u. Loose) 355. — Trennung (Pettersson) 14.
Erdmetalle, seltene (Pettersson) 14.
Erdölgase, siehe: Ölgase.
Ernährung d. Säuglings (Hauser) 1019.
Erucasäure (Ponzio) 1085. — Oxydation u. Derivv. (Fileti) 422. — Oxydation u. Konst. (Fileti u. Ponzio) 914.
Eruptivgesteine der Insel Man (Hobson) 842. — mesozoische, v. Virginia (Campell u. Brown) 1030. — Ostharzer (Hornung) 1027. — Serbiens (Zujovic) 980.
Erythrit, Synthese (Griner) 1065.
Erythrosin, Lichtempfindlichkeit (Liesegang) 1116.
Erze, elektrolyt. Verarbeitung (Borchers) 549.
Erzgänge v. Güte Gottes (Zinkeisen) 727.
Erzvorkommen in Transvaal (Molengraaff) 1022.

Eserin, Reaktion (Ferreira da Silva) 624.
Espe, Aschenanalysen (Weber) 375.
Essig (Allen u. Moor) 599. 1010. — Nachw. v. Mineralss. (Griggi) 1033.
— äther als Erregungsmittel (Krautwig) 329.
— gärung (Lafar) 282.
— säure, Prüfung (Storch) 593.
Ester, Einw. v. Alkoholen (Walker) 257. — niedere, Dampfdrucke, Molekularvolume und kritische Konstante (Young u. Thomas) 961. Synthese aus Phenolen u. Fettss. (Dzierzgowski) 475. — Verh. bei höherer Temperatur (Engler u. Löw) 260.
Etiketten, Fixierung auf Glas 308.
Ettringit v. Tombstone (Moses) 769. 830.
Eugenol, Amidobenzoësäureester (Riedel) 128*. — Jodderivv. (v. Heyden, Nachf.) 824*.
— zimmtsäure (Denoxza) 442.
Eukalyptusöl (Bouchardat u. Oliviero) 280.
Explosion durch Influenz (Munroe) 307.
Exsikkator, Fehlerquelle (Johnson) 1048.
Exspirationsluft, Giftigkeit (Beu) 101; (Bauer) 868.
Extrakt, Best. in gehaltreichen Weinen (Wetzke; Kulisch) 296.
Extraktions-apparat (Baas) 554; (Bartels) 786. - automatischer (Horne) 788. — für organ.-chem. Zwecke (Hagemann) 786. — Soxhlet'scher, neue Modifikation (Carcano) 129. — verbesserter (Wiley) 514.
— apparate (Tscherniac) 1041.

Fadenthermometer (Mahlke) 513.
Fälschungen in Belgien 286. 872. 949. — in Deutschland (Niederstadt) 112. — in England 286. — in Frankreich (Van Hamel Roos) 112. 613. 663; (de Nansouty) 872. — in d. Schweiz (Ambühl) 663; (Schaffer) 872. 949. — in d. Vereinigten Staaten 286; (Abbott) 612.
Färben v. Wolle (Read, Holliday & Sons) 509*.
Färbung tierischer Faser (Read, Holliday & Sne. u. Paul) 127*.
Fäulnis, Verhinderung durch Licht (Richardson) 61. 690.
Farbholzextrakte, Fabrikation (Buisine, A. u. P.) 180.
Farblacke, Bildg. (Weber) 633. 743.
Farbmalze, scheinbare Salicylsäurereaktion (Munsche) 500.
Farbstoff, basischer, der Auramingruppe (Badische Anilin- und Sodafabrik) 311*. — basischer, aus Gallocyanin (Durand, Huguenin & Co.) 783*. — blauer, Darst. durch Kondensation v. β-Amidoalizarin mit Formaldehyd (Farbwerke) 551*. — blaufärbender, aus molybdänsaurem Ammoniak u. Phosphors. (Schmidt) 782*. — brauner, des Quebrachoholzes, Gewinnung (Schuster) 1014*. — brauner, aus d. Schale d. Queenslandbohne (Lehmann) 1040*. — oranger, d. Akridinreihe (Leonhardt & Co.) 248*. — orangeroter d. Akridinreihe, Darst. (Leonhardt & Co.) 990*. — schwarzvioletter, basischer, aus p-Phenylendiamin u. Chinondichlorimid (Aktienges. f. Anilinfabr.) 512*. — violettschwarzer, aus Amidonaphtolmonosulfos. (Kern & Sandoz) 782*.
Farbstoffe aus Alizarinbordeaux (Farbenfabriken) 344*. — der Alizarinreihe, hydroxylreiche, Darst. (Farbenfabriken) 991*. — d. Alizarincyaninreihe, Darst. (Farbenfabriken) 404*. — beizenfärbende, aus Anthradichinonen u. Phenolen, Darst. (Farbenfabriken) 1014*. — blaue, basische (Leonhardt & Co.) 552*; Darst. (Leonhardt & Co.) 990*. — blaue u. bläulichgrüne (Brooke, Simpson; Spiller und Green) 959*. — braune, violette und schwarze, Erzeugung auf der Faser (Cassella & Co.) 248*. — aus Cinchonidin (Einhorn) 783*. — Darst. durch Kondensation v. Oxazinen mit alkylierten Amidobenzhydrolen (Farbenfabriken) 344*. — v. Drosera Whittakeri (Rennie) 757. — Einw. d. Lichtes (Thorpe, Hummel, Perkin, Russell, Abney, Stroud u. Meldola) 957. — zur Färbung d. Weine 178. — Fortschritte in d. Industrie im Jahre 1892 (Ehrmann) 681. — d. Fuchsingruppe (Prud'homme und Rabaut) 437. 684. — aus d. Gruppe d. m-Amidophenolphtaleïns (Badische Anilin- u. Sodafabr.) 704*. — hydroxylreiche, d. Alizarinreihe, Darst. (Farbenfabriken) 1014*. — d. Indigoreihe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 312*. — der Indulinreihe aus symmetrischen Diamidodialkylthioharnstoffen, Darst. (Rohner) 990*. — aus d. Klasse d. Alizarincyanine, Darst. (Farbenfabriken) 992*. — lichtempfindliche (Liesegang) 1116. — neue Reihe (Trillat) 263. — neuere (Reverdin) 550. — neuere, Anw. in d. Färberei (Reverdin) 1115. — d. Rosanilinreihe, Darst. (Farbenfabriken) 992*. — stickstoffhaltige, der Alizarinreihe (Farbenfabriken) 344*. — d. Triphenylmethanreihe (Hofmann) 28.
Farbstoff-industrie, Fortschritte (Ehrmann) 179.
— sulfosäuren, alkylsubstituierte, d. Triphenylmethanreihe (Farbenfabrik.) 1039*. — der Triphenylmethanreihe (Farbenfabriken) 405*.
Fastende Tiere, synthetische Prozesse (Pugliese) 462.
Felle, Enthaarung (Villou) 1120.
Felsite v. Caradoc (Rutley) 842.
Fenchon (Binz) 261. — Beziehungen zum Campher (Wallach) 445.

Fenchylamin, Abkömmlinge (Binz) 261.
— reihe, Drehungsvermögen einiger Verbb. (Wallach u. Binz) 719.
Ferment, emulsinähnliches, in den Pilzen (Bourquelot) 825.
Fermente im Penicillium glaucum (Gérard) 534. — vegetabilische (Green) 457.
Ferri-cyansalze, Darst. (Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt) 406*.
— phosphat (Schneider) 748.
— sulfat, Darst. (Dreyfus) 958*. — als Desinfektionsmittel und Antiseptikum (Buisine, A. u. P.) 284.
Ferro-mangan (Hogg) 914.
— pentacarbonyl (Mond) 192.
— siliciumanoden (Höpfner) 509*.
— sulfat, Darst. (Dreifuſs) 958*.
— sulfophosphat (Glatzel) 350.
Fett, Best. in Mehl (Polenske) 671; Best. in saurer u. geronnener Milch (Klein) 549. — d. Butter, Schwefelsäurehydrolyse (Rideal) 598. — eiweiſssparende Kraft (v. Noorden u. Kayser) 97. — d. Milch, Best. (Klein) 548. — Unters. (Fahrion) 159.
Fette, Analyse (Lewkowitsch) 340; (Lane) 396. — Best. d. Erstarrungspunktes (Wibel) 673. — Prüfung (Milliau) 497. — Reinigung (Töllner) 1015*. — Verseifung für analytische Zwecke (Smetham) 599; mit konsentrierter Schwefels. (Prager u. Stern) 340.
Fett-bestimmungsapparat, Druckballon (Greff) 335.
— säuren, Best. d. Erstarrungspunktes (Wibel) 673. — Dampftensionen (Landolt) 189. — flüchtige, Trennung (Wechsler) 737. — ungesättigte, Bindung d. Salpetrigsäurerestes (Lidow) 195.
Fibrin, Einw. v. Chloroform (van d. Marck) 84.
Fibrine (Arthus) 689.
Fibrogen (Kossel) 378.
Fibroin, konst. (Richardson) 211.
Fichtennadelöl (Betram u. Walbaum) 85.
Fichtennadelöle (Bertram u. Walbaum) 84.
Filter, säurebeständige (Fischer u. Peters) 508*.
Filterporen, Kapillarwrkg. (Pukall) 63.
Filtrieren (Raikow) 1073.
Filtriertrichter (Wiederhold; v. Poncet) 705.
Fischthran, Druckdestillat (Engler u. Singer) 800.
Fixieren (Liesegang) 636. 1035. — mit Thiosinamin (Liesegang) 1035.
Fixiermittel, neue (Conrad) 1035. — neues (Liesegang) 634.
Flamme, elektrische Leitfähigkeit (de Hemptinne) 931.
Flammen-spektren bei hohen Temperaturen (Hartley) 249.
Flammentemperaturen, Best. (Blafs) 251.
Flavokobaltsalze (Jörgensen) 997.
Flechten, Giftstoffe (Kobert) 535. — Kohlehydrate (Nilson) 942.
— säure, krystallisierende (Zopf) 54.
Fleisch, Konservierung (Plagge u. Trapp) 284. — Konservierungsmittel (Venzke u. Schorer) 1020. — Veränderung beim Kochen (Nothwang) 871.
— konserven, Unters. (Hasterlik) 737.
— mast d. Menschen (v. Noorden u. Krug) 98.
— milchsäure, Darst. durch Gärung (Frankland u. Mac-Gregor) 562.
— preserve-Pulver (Polenske) 491.
Fluatieren (Glinzer) 846.
Flüsse, Selbstreinigung (Buchner) 661.
Flüssigkeiten, Behandlung mit Gasen (Lunge) 251 — Molekularaggregation (Ramsay u. Shields) 708. 1043.
Flüssigkeitsfilter, alkali- u. säurebeständige (Fischer u. Peters) 508*.
Fluor, Best. in d. Zähnen (Wrampelmeyer) 974.
— aluminium, Darst. (Grabau's Aluminiumwerke) 784*. — eisenfreies, Darst. (Grabau's Aluminiumwerke) 744*.
Fluorescein aus Camphersäureanhydrid (Collie) 260. 432.
— anilid (Fischer u. Hepp) 811.
— körper, Konst. (Meyer) 646.
— reaktion (Gantter) 157.
Flufssäure, Einw. auf d. Mikroorganismen d. Gärung (Jörgensen u. Holm) 177.
Flufsverunreinigung (Frank) 229; (Ohlmüller) 490.
Folgerit (Penfield) 883.
Formaldehyd (Tollens) 529; (Pulvermacher) 1002.
— Ammoniakderivv. (Henry) 644.
— brenztraubensäurelakton (Hossäus) 529.
Formanilid (Bókai) 102.
Formalin (Hauser) 691.
Formamid, Darst. (Verley) 714. — Oxydation (Reichler) 259.
Formazylmethylketon (Bamberger u. de Gruyter) 1004.
Formen, chem. (Flawitzky) 409.
Formuramidocrotonsäureester (Biginelli) 73.
Formyl-aceton (Pinner) 812.
— amidophenylmethylchinolin (Bischler u. Burkart) 268.
— isoflavanilin (Bischler und Burkart) 268.
— menthylamin (Wallach und Kuthe) 719.
Fowler'sche Lösung, Gehaltsbest. (Györy) 495.
Frauenmilch, bakteriologische Unterss. (Knochenstiern) 62; (Honigmann) 217. — Keimgehalt (Ringel) 695. — Nucleïngehalt (v. Szontagh) 380.
Fraxetin, isomeres (Biginelli) 53. 210.
Froschlaichpilz (Liesenberg u. Zopf) 88.

Fuchsin, Konst. (Rosenstiehl) 646; (Fischer u. Jennings) 809.
Fütterung unter Beigabe v. neutralem phosphorsauren Kalk (Graffenberg) 124.
Fütterungsversuche m. getrockneten Rübenschnitzeln (Hoppenstädt) 619. — mit Schweinen (Friis, Petersen und Storch) 126.
Fulminate, Strukturformel (Holleman) 365.
Fumarin, Vork. in einer Papaveracee (Battandier) 276.
Furfuramidocrotonsäureester (Biginelli) 73.
Furfurol als Reagens (Villavecchia u. Fabris) 777.
— Reaktion (Wender) 295.
Furfurylpolyureïde (Biginelli) 73.
Furyldimethylpyrimidin (Pinner) 812.
Futter, Verdauung (Wolff u. Eisenlohr) 385.
— präparate aus Getreide (Stone u. Mac Bride) 880.

Gärung, alkoholische, Einw. v. Calciumsulfit (Ravizza) 847. — butylalkohol. (Beijerinck) 690. — Einfl. d. Fluſss. (Jörgensen u. Holm) 177. — d. Kleie (Wood u. Willcox) 214. — in d. Lederindustrie (Wood) 1013.
Gärungsprozesse, industrielle, Chemie und Bakteriologie (Frankland) 281.
Galaktose in Kaffeebohnen (Schulze) 714. — Zers. durch Kalkhydrat (Kiliani u. Sanda) 365; (Sanda) 427.
Gallacetophenon (Dzierzgowski) 861.
Gallanilid, Metallverbb. (Cazeneuve) 433.
Gallensäuren, Vork. in d. Nebennieren (Stadelmann) 942.
Gallobromol 615.
Gallussäure, Best. (Dreaper) 168.
— methyläther, Derivv. (Biétrix) 715.
Gangdiabase v. Rio de Janeiro (Hovey) 241.
Ganggeologische Verhältnisse bei Himmelsfürst (Neubert) 727.
Ganophyllit (Hamberg) 839.
Gas-analyse, Anw. d. Petroleums (Fajans) 545.
— brenner, Abscheidungen v. Kohle (Love) 306.
— gemische, Zers. durch d. Stoſs (Dixon) 1076.
— glühlicht, Auer'sches (Renk) 305. — 1117.
— ofen (Bigot) 553.
— reinigungsmasse, Best. d. S (Meyer) 733; d. Cy (Leybold) 984.
— volume, Reduktion für verschiedene Drucke (Lwoff) 675.
— volumeter (Gantter) 897.
— wechsel, respiratorischer (Magnus-Levy) 657.
Gase, Best. d. spez. Gew. (Meslans) 788. — brennbare, Best. in d. Luft (Le Chatelier) 287; Nachw. (Redwood, Clowes u. Waters) 126*. — Dichten (Leduc) 141. — Diffusion (Pukall) 63. — elektrische Leitfähigkeit (de Hemptinne) 931. — giftige, Absorption durch d. Menschen (Lehmann) 693; Einfl. auf d. Organismus (Lehmann) 871. — Heizwert (Payne) 183. — Mischung u. Schichtung (Leybold) 172. — trockene, Verb. (Ramsay) 251.
Gefrierdruck, Änderung bei Lsgg. (Luther) 1048.
Gefrierpunkt sehr verdünnter Salzlsgg., Best. (Jones) 7. — verdünnter Lsgg. v. Chlornatrium (Jones) 410.
Gefrierpunkte v. Chlornatriumlsgg. (Pickering) 140. — v. Natriumchloridlsgg. (Pickering) 792.
Gefrierpunktserniedrigung (Engel) 1043.
Geikielith (Dick) 237.
Geissospermin (Freund u. Fauvet) 57.
Gelatine, Sterilisieren (Heim) 282.
Gelseminin (Spiegel) 56.
Generatorgas (Fischer) 848. — Bereitung (Ernst) 469.
Geologie Floridas (Johnson) 830.
Geologische Kenntnis d. östlichen Afrikas (Rosiwal) 1029. — Unters. d. Gebirgslandes v. Olekma-Witim (Obrutschew) 842. — Unters. d. Umgebung d. Dauner Maare (Schulte) 884.
Gerben mit Eisenoxychlorid-Chlornatrium (Reinsch) 1015*.
Gerberei, Theorie (Knapp) 307.
Gerberinden, Bakterien (Hänlein) 700.
Gerb-materialien, Extraktion (v. Schröder u. Bartel) 739.
— prozeſs (v. Schröder u. Päſsler) 851. 853.
— säure, Best. (Dreaper) 168; (Fleury) 299.
Geraniol (Barbier) 456.
Germanium, neues Vork. (Penfield) 833.
Gerste, ägyptische (Mackenzie) 385.
Geruch d. Körper d. Fettreihe (Passy) 135.
Gesetz, Raoult'sches, Modifikation (Guglielmo) 5.
Gesteine, krystalline, d. Lizardgebietes (Bonney u. Mac Mahon) 842. — krystallinische, d. Umgegend v. Beaufort und Cevèns (Duparc u. Ritter) 980. — des Valle Chialamberte (Chelussi) 885.
Gewebe, chem. Konst. (Richardson) 211. — menschliche u. tierische, Schwefelgehalt (Schulz) 656. — wasserdichte (Hutchinson u. Hardman) 704*.
Gewebsfibrinogen (Kossel) 378.
Gewicht, Änderungen (Landolt) 315. — spez., der Gase, Best. (Meslans) 788.
Gifte, Diffusion in menschlichen Leichen (Haberda u. Wachholz) 1110.
Giftigkeit, Formel (Chabrié) 102. — stereoisomerer Verbb. (Chabrié) 103.
Giftwirkungen, natürl. System (Loew) 759.
Gips (Winkler) 620.
Gläser, opake, Darst. (Hirsch) 896*.

Glas-bereitung, Verbesser. (Lewes) 701*.
— fabrikation, Anw. d. Sauerstoffs (Villon) 627.
— platten, säurefester Belag (Kellner) 247*.
Glaucin (Battandier) 276.
Gleichgewichtszustände, chem. (Bugarszky) 317. 930.
Globin (Nencki) 96.
Globulin (Osborne u. Voorhees) 587.
Gluc-, siehe: Glyk-.
Glucose, Einw. v. Alkalien, Kalk u. Baryt (Geerligs) 1113.
Glucoside d. Alkohole (Fischer) 584.
Glutarsäure (Hentzschel u. Wislicenus) 322.
Glycerin als Heizfl. für Trockenschränke (Müller) 3.
— trinitrit, Zers. durch Alkohole (Bertoni) 362.
Glyk-, siehe: Gluc-.
Glykogen (Saake) 692. — Best. nach S. Fränkel (Weidenbaum) 163. — Darst. (Kistjakowski) 219. — Funktion bei d. Seidenraupe, während d. Metamorphose (Bataillon u. Couvreur) 100. — spez. Drehung (Huppert) 538. — Vork. im Blut u. Eiter (Huppert) 538.
Glykolglucosid (Fischer) 586.
Glykolin (Dennstedt) 441; (Stöhr) 575.
Glykose, Birotation (Béchamp) 258.
— amidoguanidin (Herzfeld u. Wolff) 645.
Glykosid aus Chionanthus virginica (v. Schulz) 820. 866.
Glyoxalinformel (Wohl u. Marckwald) 27.
Glyoxylresorcinacetal (Causse) 1002.
Gneifs im südlichen Schwarzwalde (Gräff) 883.
Gold, Abscheidung (Sutton) 127*. — Doppelhalogenverbb. (Petersen) 415. — Einw. v. Chlor und Brom (Krüss u. Schmidt) 21. — v. Silicium (Warren) 256. — Extraktion (Knoertzer) 341. — palladiumhaltiges, im Kaukasus (Wilm) 417. — Spez. Gew. in Goldsilberlegierungen (Louis) 913.
— erze, zinkhaltige, Behandlung (Penrose) 702*.
— krystalle, quecksilberhaltige (Wilm) 523.
— lagerstätten vom Meadow-Lake (Lindgren) 834. — von Olekma-Witim (Obrutschew) 842.
— purpur, wasserlöslicher (Schneider) 748.
Granat (Becke) 1029.
Granit der hohen Tatra (von Szádeczky) 242. — im südlichen Schwarzwalde (Gräff) 883.
Granite, Kontakthöfe im Schiefergebiete des Elbthalgebirges (Beck) 730.
Graphit (Luzi) 387. — Best. (Petterson u. Smith) 150; (Ledebur) 984. — künstl. (Rousseau) 352.
Graphochemisches Rechnen (Nickel) 188.
Grenzkohlenwasserstoffe, nitrierende Wrkg. der Salpetersäure (Konowaloff) 858. — nitrierende Wrkg. der Salpeters. (Konowaloff) 1083.
Gründüngung (Strebel) 880.
Gründüngungswirtschaft (Dehlinger) 383.
Gruppe $C_2N_2O_2$ (Angeli) 647.
Guajakol, Amidobenzoësäureester (Riedel) 128*. — Chloressigester (Gnierzgowski) 476.
Guanin, Fällung (Krüger) 986.
Gummi, Sorten (Palladino) 428.
Gufseisen, Best. d. S (Hooper) 1032.

Hämatin, Verb. mit Eiweifskörpern (Bertin-Sans u. Moitessier) 758. — Zus. (Nencki) 95. — Hämatoporphyrin, Zus. (Nencki) 95.
Häute, Enthaarung (Villon) 1120. — Schwellen (Wood) 1013.
Hahn für Vakuumexsikkatoren (Ernst) 518.
Hainbuche, Aschenanalysen (Weber) 375.
Haloidsalze, Klassifikation (Flawitzky) 302.
Hammellämmer, Mastungsverss. (Heinrich) 618.
Harn, Best. d. Br (Nicolle) 1032; d. Urobilins (Bogomolow) 158; (Studensky) 668. — Ehrlich'sche Reaktion (Polak) 1106. — Essigsäureferrocyankaliumreaktion (Karplus) 496. — Eiweifsgehalt infolge d. Geburtsaktes (Aufrecht) 222. — des Hundes (Meyer) 542. — Kohlehydrate (Baisch) 539. — Nachw. und Best. des Zuckers (Wender) 760. — Nachw. v. Blei (Fränkel) 294; von Chloroform (Vitali) 778; von Eiweifs (Alexander) 498; der Kohlehydrate (Salkowski) 658; v. Piperazin (Riesenthal) 624; d. Traubenzuckers (Guillaume-Gentil) 338. — im Trinkw. (Bettink) 548. — Unters. auf Quecksilber (Bondzýnski) 156. — Xanthinkörper (Salomon) 540. — gärung (Salkowski) 658.
— säure (Balke) 67. — Ausscheidung (Dapper) 463. — Best. (Camerer) 167; (Arthaud) 1107. — Nachw. in d. Organen (Wulff) 167. — Trennung v. d. Xanthinbasen (Horbaczewski) 987.
— gruppe, Fällbarkeit als Kupferoxydulverbb. (Krüger) 986.
— sedimente, Bildung (Zerner) 603.
— sekretion, chem. Vorgänge (Liebermann) 657.
— steine (Horbaczewski) 945.
— stoff, Best. nach Hüfner (Camerer) 167. — Bildung aus Ammoniaksalzen (Marfori) 1097. — neue Darst. (Reychler) 259.
Harz, Best. in Seifen (Lewkowitsch) 340.
— alkohole (Lüdy) 333.
— artige Körper, Darst. (Schaal) 783*.
Harze (Dieterich) 1035. — Lösungsmittel (Read jun.) 406*.
Hausmannit (Gorgeu) 722.
Haut, Absorption (Fubini u. Pierini) 760.
Hautefeuillet (Michel) 1026.

Hefe, chinesische (Calmette) 86. — aus Reinzucht (Cluss) 1009. — Wachstum auf festen Nährböden (Lindner) 533. — wilde, in Brauereihefen (Will) 689. — Wirkungen einiger Desinfektionsmittel (Will) 60.
Hefe-zelle, Kern (Janssens) 281.
— zellen, Organisation (Hieronymus) 215.
Helianthenin (Tanret) 427.
Hemiacetale (Jackson und Grindley) 261.
Hemimellithsäure (Gräbe u. Bossel) 450.
Hemipinsäure (Schmidt) 922.
Heptadecylensäure (Fahrion) 26. 27.
Heptan (Konowaloff) 1083.
Heptylsäure, normale, Darst. (Tripier) 527.
Herapathit (Lea) 664.
Hexa-bromresorcincinnamyleïn (Cohn) 807.
— hydro-benzoësäure, Synthese (Haworth und Perkin jun.) 915.
— — isophtalsäure (Villiger) 682.
— metaphosphorsaure Salze (Lüdert) 746.
— methylen-carbonsäure, Synthese (Haworth u. Perkin jun.) 915.
— — tetramin, Konst. (Trillat) 29.
— nitrocarbanilid (Perkin) 572.
— nitroxanilid (Perkin) 572.
— propylbenzol (Brochet u. le Boulenger) 429.
Hexan (Konowaloff) 1083.
Hexyl-amin (Konowaloff) 1083.
— benzol (Brochet u. le Boulenger) 429.
Hexylen, Verb. mit Br (Louguinine u Kablukov) 9.
Himmelblau (Reverdin) 550.
Hippuroflavin (Rügheimer u. Küsel) 1005.
Hippursäure, Vork. in den Nebennieren (Stadelmann) 942.
— ester (Weifs) 424.
Hippurylphenylburylen (Curtius) 201.
Hochmoore, niederländische (Borgmann) 119.
Hohofen-gase Regenerierung (Fischer) 849.
— schlacken, technische Analyse (Textor) 340.
Holminerde (Hofmann u. Krüss) 14.
Holmiumchlorid (Pettersson) 14.
Holz, Best. des Brennwertes (Fischer) 1012.
— essig, rektifizierter (Buchner) 739.
— ölbestandteile (Looft) 423.
Homo-acetopiperon (Ciamician und Silber) 940.
— brenzkatechin, Einw. v. Schwefelsäure (Cousin) 431.
— cinchonin (Hesse) 487.
— salicylidchloroform, Darst. (Aktienges. f. Anilinfabr.) 1015*.
— terephtalsäure (Fileti u. Baldracco) 41.
Honig, Dialyse (Dieterich) 1035. — russischer (Villaret) 613. — Unters. nach Haenle (Neuburger; Mansfeld) 164.
— tau der Linde, Zus. (Maquenne) 460. 692.
Hopfen (Briant u. Meacham) 179. — äther. Öl (Chapman) 650.
Hornblende (Becke) 1029. — Konst. (Häfke) 881.
Hornmehl (v. Knieriem) 114.
Hühner-cholera (Schönwerth) 763.
— eiweifs, bakteriologische Studien (Scholl) 755.
Hüttenprodukte, elektrolytische Verarbeitung (Borchers) 549.
Humus, Bildg. u. Eigenschaften (Kostytscheff) 120.
Hundeharn, elementare Zus. nach Fleischnahrung (Meyer) 542.
Hungerbrot (Rouma) 871.
Hyalomukoid (Mörner) 943.
Hydrakrylsäure, Nitril (Moureau) 258.
Hydrastin (Schmidt) 921.
Hydrastlakton (Schmidt) 922.
Hydrastonsäure (Schmidt) 921.
Hydrastsäure (Schmidt) 922.
Hydrattheorie (Meyerhoffer) 1076.
Hydrazin, Best. (Petersen) 894. — Einw. v. Cyan (Angeli) 936; auf Imidoäther (Pinner) 812
— hydrat, Verh. gg. die Nitro-, Nitroso- u. Isonitrosogruppe (v. Rothenburg) 812.
— pyrazolon (v. Rothenburg) 802.
— pyrazoloncarbonylhydrazin (v. Rothenburg) 802.
— sulfat mit Lignin, Farbenreaktionen (Nickel) 736.
Hydrazone, Oxydation (v. Pechmann) 47.
Hydrinden (Spilker; Révay) 326. Synthese (Perkin jr. u. Révay) 919.
— carbonsäure (Révay) 326.
— methyl-carbinol (Révay) 327.
— — keton (Révay) 327.
— oxyamin (Spilker) 326.
— oxychlorid (Spilker) 326.
— phenylketon (Révay) 327.
— sulfosäure (Spilker) 326.
Hydrindon, Derivv. (König) 447; (Benedikt) 448.
Hydro-camphen, fl. (Bouveault) 49.
— carveol, Oxydation (Wallach) 445.
— chinolinverbindungen, Synthese (Guareschi) 454.
— chinon (Elbs) 578. — Azoderivv. (Witt und Johnson) 431. Chloressigester (Dzierzgowski) 476.
— coton (Hesse) 686.
— cyanrosanilin, Konst. (Fischer und Jennings) 809.
— digitosäure (Kiliani) 328.
— naphtylenglykol (Bamberger u. Lodter) 449.
Hydroxy-anthrachinon (Perkin u. Hummel) 1064.
— methylterephtalsäure (Perkin jun.) 51.
Hydroxylamin, Amidderivv. (Minunni und Ortoleva) 1055. — Eigenschaften und Konst. (Brühl) 1079. — Einfl. auf quan-

titative Fällungen (Jannasch und Mai) 432. — neue Rk. (Angeli) 936. — Verbb. mit Metallcarbonaten (Goldschmidt und Syngros) 996.
Hydroxylamin-essigsäure (Werner) 368.
— amine, substituierte (Kjellin) 1002.
Hydroxylierte organ. Körper, Abscheidung (Gewerkschaft Messel) 407*.
Hydroxyxylolcarbonsäure (Perkin jun.) 50.
Hydro-pinen (Bouveault) 49.
— pyridinverbindungen, Synthese (Guareschi) 648.
— zimmtaldoxim (Dollfus) 816.
Hydrolyse in wss. Salzlsgg. (Shields) 904.
Hydrogennatriumsulfoplatosat (Schneider) 1080.
Hypaphorin, toxische Wrkg. (Plugge) 946.
Hypoxanthin (Balke) 67. — Fällung (Krüger) 986. — Konst. (Krüger) 802.
Hyoscin (Hesse) 485.

Iatropha Curcas (Arnaudon und Ubaldini) 235.
Ilex paraguayensis (Kunz-Krause) 951.
Immunität, Natur (Behring u. Knorr) 331.
Inden (Spilker; Révay) 326. — Synthese (Perkin jr. u. Révay) 919.
Indigo, elektrolytische Reduktion (Mullerus) 864. — Färben (Polonovsky u. Nitzberg) 699. — künstl., direkte Erzeugung auf d. Faser (Prud'homme) 1115. — Prüfung (Ulzer) 597.
— derivate, Bildungswärme (d'Aladern) 369.
— salz (Fischer) 443.
Indigotin (d'Aladern) 369. — Best. im Indigo (Ulzer) 597. — Hydrogenation (Goppelsroeder) 1092.
Indigweifs (Goppelsroeder) 1092.
Indikan, Vork. u. Nachw. in der Pflanze (Molisch) 667.
Indol (Zanetti) 818.
— reaktion (Stutzer u. Burri) 90.
Indole (Bischler und Fireman) 267. — Rk. (Angeli) 936. — Verwandlung in Chinoline (Ferratini) 443.
Indoxazengruppe (Meyer) 204.
Induline (Fischer u. Hepp) 437.
Induline, wasserlösliche, Darst. (Dahl & Co.) 782*.
Ingwer (Dyer u. Gilbard) 606.
Injektionen, subkutane (Merck) 105.
Insel Palmarola, Hebung (Emmons) 728.
Inulase (Bourquelot) 32.
Inulin (Tanret; Béchamp) 31. — v. Atractylis (Tanret) 474; (Bourquelot) 475. — indirekte Gärung (Bourquelot) 32.
Invertase in Bananen (Mierau) 681.
Invertzucker, Einw. v. Kalk und Alkalien (Jesser) 364.
Involuta latet in alto veritas (Michaelis) 742.
Ionegendicarbonsäure (Tiemann u. Krüger) 1090.
Ionegenalid (Tiemann u. Krüger) 1090.
Ionegenontricarbonsäure (Tiemann und Krüger) 1090.
Ionen (Tiemann u. Krüger) 1090.
Ionen, Färbung (Magnanini) 141. 315. — Farbe (Wagner) 931. — Thermochemie (Ostwald) 7.
Ioniregentricarbonsäure (Tiemann u. Krüger) 1090.
Ionon (Tiemann u. Krüger) 1090.
Ipoo-Pfeilgift (Santesson, H. u. C. G.) 951.
Iregenon-dicarbonsäure (Tiemann u. Krüger) — tricarbonsäure (Tiemann u. Krüger) 1090.
Iren (Tiemann u. Krüger) 1090.
Iretol (de Laire u. Tiemann) 821.
Iridin (de Laire u. Tiemann) 821.
— säure (de Laire u. Tiemann) 821.
Iridium, elektrolytische Abscheidung (Dudley) 846.
Irigenin (de Laire u. Tiemann) 821. 823.
Iron (Tiemann u. Krüger) 1090.
Isatin (d'Aladern) 369.
Isakonitin (Dunstan u. Carr) 586.
Isamylalkohol (Looft) 423.
Iso-buttersäureamylester (Kondakoff) 1082.
— butylessigester (Kondakoff) 1082.
— butylen (Kondakoff) 857. 1082.
— butyrylamidoacetophenon (Bischler u. Howell) 369.
— caprolakton, Einw. v. Natriumäthylat u. Ammoniak (Ström) 679.
— carvoxim (Goldschmidt) 750.
— chinin (Lippmann u. Fleifsner) 921.
— chinolin, Homologe (Farbwerke) 464*. — Synthese (Bischler und Napieralski) 453. — Tetrahydrür (Bamberger und Dieckmann) 81.
— cinchonin (Hesse) 486.
— conicin (Ladenburg) 1062.
— cyantetrabromid (Thiele) 1087.
— durylsäure (Béhal und Auger) 717.
— eugenolglykolsäure (Denozza) 442.
— flavanilin (Bischler u. Burkart) 268.
— nitrosopyrazoloncarbonsäuremethylester (v. Rothenburg) 802.
— nitrovaleramid (Osterhelder) 325.
— oxylessigester (Kondakoff) 1082.
— propyl-äthylen (Kondakoff) 857.
— — allyläther (Lippert) 472.
— — benzol (Genvresse 38.
— — glutarsäure (Schryver) 755.
— — toluol (Genvresse) 37. 38.
— pyrocamphensäure (Kiliani) 328.
— rottlerin (Perkin) 590.
— tomin (Plugge) 762.
— valeriansäureamylester (Kondakoff) 1082.
Isomorphe Körper, spez. Gewicht (Woulff) 976.
Izal 615.

Jadeït (Penfield) 977.
Jahrbuch, technisch-chem. (Biedermann) [308].

Jalapin, Zers. bei d. trockenen Destillation (Klimenko u. Bandalin) 489.
Jarosit (Headden) 831. — aus d. Jarilla Mountains (Hidden) 976.
Jod, quantitative Trennung v. Chlor und Brom (Macnair) 594. — Trennung von Brom u. Chlor (Jannasch u. Aschoff) 773.
— additionsmethode (Fahrion) 498; (Dieterich) 1034.
— benzoësäure u. Derivv. (Wachter) 260.
— — nitrierte (Gümbel) 1089.
— benzophenonoxim (Wachter) 260.
— chinoline (Claus u. Grau) 577.
— indikator (Petersen) 391.
— mesitylen, Rkk. (Töbl u. Eckel) 87.
— monochlorid, Modifikationen (Tanatar) 190.
— quelle zu Roy (Gläser u. Kalmann) 621.
— stickstoff (Szuhay) 793.
— wasserstoffgas, Zers. in d. Hitze (Bodenstein u. Meyer) 9. 1078.
— wasserstoffsäure, Hydrate (Pickering) 993.
Jodo-benzoësäure (Askenasy u. Meyer) 366; (Hartmann u. Meyer) 432.
— benzol (Askenasy u. Meyer) 366.
— verbindungen (Willgerodt) 259. 429; (Meyer) 805.
Jodoform, Einfl. d. Lichtes (Müller) 284.
— gaze, Gehaltsbest. u. Darst. (Gay) 779.
Jodoso-basen (Willgerodt) 804.
— benzoësäure (Askenasy u. Meyer) 366; (Hartmann und Meyer) 432. — Darst. (Farbwerke) 246*. 600*. — nitrierte (Gümbel) 1082.
— benzol (Askenasy u. Meyer) 366.
— toluol (Askenasy u. Meyer) 366.
— verbindungen (Willgerodt) 259. 429; (Meyer) 805.
Jodyl-acetamid (Seliwanow) 29.
— dimethylamid (Seliwanow) 29.
— succinimid (Seliwanow) 29.
Jutefaser, Zus. (Pears jun.) 307. 503.

Kadmium, Trennung vom Kupfer (Browning) 985; v. d. Metallen der 5. und 6. Gruppe (Cushman) 775.
— sulfophosphat (Glatzel) 350.
Käse, anormale Reifungsvorgänge (Adametz) 285. — Fettbildung bei d. Reifung (Jacobsthal) 218. — giftige (Adametz) 285. — Reifung (Baumann) 284; (Adametz) 1019. — Reifungsvorgänge (Adametz) 111. [1082].
Kaffee, Einfl. auf d. Verdauung (Schultz-Schultzenstein) 544. — mit Zucker gebrannter (Stern u. Prager) 800.
— bohnen, Kohlehydrate (Schulze) 714.
— säure (Kunz-Krause) 951.
Kakoxen (Luquer) 834.
Kali, direkte Best. (Bayer) 153.
— düngerfabrikation (Frank) 382.
Kalium, Best. (Villiers und Borg) 394. — metantimonsaures, Darstellungsmethode (Duyk) 254.
— ammonium, Einw. von Kohlenoxyd (Joannis) 354; v. Sauerstoff (Joannis) 254.
— astrakanit (van der Heide) 1049.
— bleihaloide (Wells) 524.
— carbonyl (Joannis) 355.
— chloridbleitetrachlorid (Wells) 524.
— cyanat, Darst. (Erdmann) 1051. — Darst. u. Eigenschaften (Erdmann) 1088.
— dichromat als Konservierungsmittel für Milch (Herz) 1034.
— ferrocyanid, Darst. (Warren) 715.
— hydrat, neues (Maumené) 13.
— hydroxyd, Hydrat (Pickering) 12.
— magnesiumchlorid (Mügge) 794.
— molybdo-selenit (Péchard) 421.
— — sulfit (Péchard) 357.
— natriumsulfat, Gewinnung (Dupré) 509*.
— salze, Krystallform (Tutton) 1077.
— stannat, Zers. (Ditte) 965.
— sulfat (Van der Heide) 1049. — Gewinnung (Dupré) 509*.
sulfophosphat (Glatzel) 349.
Kalk, gebrannter, Indifferenz (Veley) 13. — kohlensaurer, Reinigung (Braconnier) 896*. — Verflüchtigung (Moissan) 411.
— stein, Brennen (Cowens) 126*.
Kamala (Perkin) 589.
Kanalisation Münchens (Niedermayer) 766.
Kanalwasser, Reinigung durch Sedimentieren (Hübner) 1018.
Kaolin, Lettowitzer (Horn) 619.
Kapillare Trennung gelöster Substanzen (Reed) 138.
Kapoköl (Henriques) 700.
Karamel, kryoskopische Unters. (Sabanejeff) u. Antuschewitsch) 198.
— farbmalze, scheinbare Salicylsäurereaktion (Brand) 698.
Kardin (Hammond) 333.
Kartoffel, Analyse (v. Asbóth) 162.
Kartoffeln, Düngungsvers. (Edler) 877.
Katadichlornaphtalin (Erdmann) 268.
Kautschuk, regenerierter (Henriques) 744.
— stoffe, wasserdichte (Weber) 1118.
— surrogate (Henriques) 397. 399.
— waren, Unters. (Henriques) 169; (Holde) 1112.
Kehoeït (Headden) 830.
Keime, zähflebige, in Gelatine (Heim) 282.
Keimung der Samen (Bogdanoff) 376. — Wrkg. d. CO (Marcacci) 376. — Wrkg. der Elektrizität (Bruttini) 536.
Kendlmühlfilz (Tacke) 121.
Ketin (Stöhr) 78.
Ketoamine, Einw. von salpetriger Säure (Angeli) 424.
Keto-dihydrocymole (Wallach) 1056.
— hexa-hydrocymol (Wallach u. Kuthe) 718.
— — hydrocymole (Wallach) 1057.
— — methen (Mayer) 423.

Keto-pentamethen (Wislicenus) 321.
— tetra-hydro-chinazoline (Busch) 583.
— — — cymole (Wallach) 1057.
Ketone, gemischte fettaromatische (Claus) 42. — Synthese aus Phenolen u. Fettss. (Dzierzgowski) 475.
Ketonsäurederivate (Bischoff u. Walden) 359.
Ketoxime, Molekularrefraktion (Trapesonzjanz) 249.
Ketoximsäuren, innere Anhydride (Hantzsch und Miolati) 442.
Kiefernnadelöl (Bertram u. Walbaum) 85.
Kieselsäure, Best. (Ford) 338. — Verflüchtigung und Reduktion (Moissan) 190.
Kinetik, chem (Ikeda) 1045.
Kirschenkernöl (Micko) 108.
Klee, Kulturversuche (Pasqualini und Sintoni) 385.
— fütterung (Böttcher) 123.
Kleidungsstoffe, Strahlungsvermögen (Rubner) 604.
Kleiegärung (Wood und Willcox) 214.
Knochen, Mineralstoffe (Gabriel) 943.
— kohle, Best. d. Fe u. Al (Wiechmann) 292.
Knollengewächse, Analyse (v. Asbóth) 162.
Kobalt, Atomgewicht (Winkler) 20. 643.
— vermeintliche Zerlegbarkeit (Winkler) 20.
— basen, Konst. (Jörgensen) 996.
— salze, Elektrolyse (Vortmann) 1070.
Kochsalzlösungen, wss., Elektrolyse (Cutten) 672*.
Kohäsion, Natur (Fessenden) 1043.
Kohle, Best. des Phosphors (Crobaugh) 147. — fossile, sibirische (Alexejeff) 1103. — Verbrennung in der Luft (Ernst) 469. — Vergasung (Dvorkovitch) 183.
— hydrate, Anhäufung in den Blättern (Saposchnikoff) 757. — der Flechten (Nilson) 942. — d. Kaffebohnen (Schulze) 714. — Nachw. im Harn (Salkowski) 658. — Neubildung im hungernden Organismus (Zuntz und Vogelius) 100. — neuere Unterss. (Stone) 67.
Kohlenoxyd, Verdrängung durch Sauerstoff im Carboxyhämoglobin (Bertin-Sans und Moitessier) 758.
Kohlensäure, Assimilation (Bach) 692. — Assimilation durch chlorophyllhaltige Pflanzen (Bach) 93. — der Bodenluft, Einfluss auf die Pflanzen (Jentys) 878. — Darst. aus Mineralien (Knoop) 247*. — Spaltung durch die Sonnenstrahlen (Bach) 262.
— apparat (Lunge) 345.
— gehalt der Atmosphäre (Puchner) 348.
Kohlen-staub, eingeschlossene Gase (Bedson) 1010.
— stoff, Best. im Carborundum (Mühlhäuser) 984; im Eisen (Julian) 393; (Ledebur) 984; (Göttig) 1104; im Eisen und Stahl (Petterson und Smith) 149. 496. — im Stahl (Lorenz) 290. 337. 394. 1105; (de Koninck) 734. — cyklische Kondensationen (Rousseau) 351. — gasvolumetrische Best. im Stahl u. Eisen (Lunge) 496. — Verflüchtigung (Moissan) 411. — Verb. bei hohen Temperaturen (Parsons) 712.
Kohlen-atom, unsymmetrisches (Simon) 530.
— verbindungen, Lehrbuch (Schorlemmer) [403].
Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (Möhlau und Berger) 75. — C_8H_{10} (Herschmann) 196.
Kohlenwasserstoffe, aromatische Verb. mit Äthylenkohlenwasserstoffen (Brochet) 429. 681. — fil., Vergasung (Dvorkovitch) 183. — Verbrennungswärme (Berthelot und Matignon) 252.
Koks, Best. d. Phosphors (Crobaugh) 147. — türme (Lunge) 171.
Kolloidale Salze (Schiff) 521.
Kommabacillus (Kiessling) 460. — Biologie (Trenkmann) 88.
Kommisbrot (Prausnitz) 758.
Konkretionen im dolomitischen Kalkstein von Durham (Harwood) 839.
Konservierungsmittel für Fleisch (Polenske) 491; (Venzke und Schorer) 1020. — für Milch (Herz) 1034.
Konversationslexikon (Brockhaus) [310]. [503].
Korksäure (Markownikow) 860.
Kost, gemischte (Prausnitz) 758.
Krapp (Perkin u. Hummel) 1064.
— farbstoffe (Schunk u. Marchlewski) 281. 490.
Kreatin, Fällung (Krüger) 986.
Kreatinin, Fällung (Krüger) 986.
Kreolin (Dahmen) 333; (Reuss) 601; (Schiller-Tietz; Dahmen) 874.
Kreosot, Best. in Pillen (Homeyer) 296. — lösliches (Vizern) 234. — offizinelles (Béhal und Choay) 616.
Kresol, angebliche Bildung aus Homosalicyls. (de Chambrier) 260. — als Antiseptikum (Lacroix-Hungiarbéyendian) 952. — rohes, antiseptische Wirkung (Marpmann) 873.
Kresole, Löslichkeit in W. (Gruber) 874. — massanalytische Best. (Keppler) 892. — wasserlösliche, in der Medizin (Hueppe) 602.
Kresotidchloroform, Darst. (Aktienges. für Anilinfabrikation) 1015*.
Kresotinsäureacetylamidophenylester (Farbenfabriken) 855*.
Kresyl-blau (Reverdin) 550.
— violett (Reverdin) 550.
Kritische Temperatur (Van Laar) 411.
Kritischer Punkt (Zambiasi) 466; (Battelli) 467.
Kryohydratische Temperaturen (Schreinemakers) 903.
Kryophyllit (Clarke) 771.

Krystalle, isomorphe, Zusammenhang zwischen d. Gröfse d. Winkel und d. Atomgewicht der Metalle (Tutton) 1077.
Krystallin (Mörner) 220.
Krystalllinse (Mörner) 219.
Krystallographisch-chemische Unterss. (Fock) 745.
Kübelreinigungsverfahren (Kornstädt) 867.
Küchenabfälle, Ausnutzung (Terne) 1013.
Kugelgranit, neues Vork. unfern Wirvik (Frosterus) 239.
Kuhmilch, Nucleïngehalt (v. Szontagh) 380. — Schwefelgehalt (Sartori) 492.
Kulturpflanzen, Widerstand gegen die Trockenheit (Dehérain) 617.
Kunststein, marmorähnlicher, aus Gipsstein (Majewski) 640*.
Kupfer, Atomgewicht (Hinrichs) 914. — Befreiung vom Arsen (Stone) 702*. — Best. (Borntträger) 775; als Sulfür (Wegscheider) 338. — d. As u. Bi (Roberts-Austen) 176. — elektrochem. Äquivalent (Beach) 900. — elektrolytische Trennung vom Antimon (Smith und Wallace) 157; v. anderen Metallen (Smith und Mayer) 336. — Fluoride (Poulenc) 356. — mafsanalytische Best. (Jean) 157. — in Nahrungsmitteln 612. — Raffination (Bull) 701*. — Trennung von anderen Metallen durch Elektrolyse (Rüdorff) 622; von Blei durch Elektrolyse (Nissenson) 1103; von Kadmium (Browning) 985; von den Metallen der 5. und 6. Gruppe (Cushman) 775; von Wismut (Classen) 496; (Smith) 986.
— erze v. Monte castelli und Montaione (Lotti) 726.
— lasur (Molengraaff) 1022.
— phosphür (Granger) 418. 712.
— seleniat (Bogdan) 418.
— sulfat, Nachw. v. Eisen (Griggi) 1032.
— vitriol, Prüfung (Ruffle) 1105. — Wertbest. (Borntträger) 776.
Kyanidine (Ephraim) 815.

Labferment (Gorini) 457. — pflanzliches (Green) 86.
Laboratoire de Toxicologie (Brouardet) [309].
Laboratoriums-apparate (Witt) 517.
— arbeiten (Lainer) [309].
Lacke (Becker) 552*.
Lärche, Aschenanalysen (Weber) 375.
Lävulin (Béchamp) 31.
Lagsäure (Böttinger) 967.
Laktoleguminose (Rigaux) 607.
Lakton aus Formaldehyd u. Lävulinsäure (Rave und Tollens) 528.
Laktone, Einw. von Alkoholen (Walker) 257. — Verh. d. Phenylhydrazins (Meyer u. Saul) 202.
Laktylharnstoff (Lengfeld u. Stieglitz) 567.
Lampe für monochromatisches Licht (Wiley) 514.
Lanolin (Arnold) 335. — Best. nach Helbing und Passmore (Dzierzgowski) 161.
Latschenkiefernöl (Bertram u. Walbaum) 85.
Laubbäume, Kernholz und Splint (Zimmermann) 374.
Laubhölzer, Futterwert der Blätter (Pässler) 654.
Lebensmittel, Kontrolle (Sendtner) 696.
Lecithalbumin (Liebermann) 649.
Leclanché-Element (Ditte) 5.
Leder, Gärung (Wood) 1013. — Wertbest. (Gantter) 499.
Legierungen (Knörtzer) 712. — Entmischung (Kosmann) 256. 357.
Leguminosen, knöllchenbesitzende (Nobbe und Hiltner) 651. — als Stickstoffsammler (Mayer) 618.
— knöllchen, Entwicklung (Gain) 377.
Lehrbuch der gerichtlichen Chemie (Baumert) [638].
Leimleder, Wertbest. (Gantter) 499.
Leinöl, angebliche Verseifung durch Bleiweifs (Hannay und Leighton) 184.
Leitfähigkeit, elektrische, Änderung durch Zusatz eines Nichtleiters (Holland) 964; von Kupferchloridlsgg. (Holland) 964; von Lsgg. (Konowaloff) 468.
Leitungswasser, Berliner, 1889 bis 1891 (Proskauer) 225. — der Stadt Bernburg (Petri) 604.
Lepidolithe von Rozena (Clarke) 771.
Leuchtgas, Best. des N (Lang) 773. — Carburation (Bunte) 636. — Darst. (Young und Bell) 959*. — Fabrikation (Lewes) 703*. — Reinigung (Belton und Davis, G. E. und A. R.) 127*. — siehe: Steinkohlengas.
— sauerstoffflamme (Vogel) 772.
Leucin (Gmelin) 196.
Leucitgesteine, brasilianische (Hussak) 837. — von Trapezunt (Lacroix) 842.
— phonolithe im Gebiete des Laacher Sees (Busz) 884.
Leuconostoc (Liesenberg u. Zopf) 88.
Leukobasen, Darst. aus Auramin (Kern & Sandoz) 248*.
Leukonucleïn (Kossel) 378.
Lherzolithformation von Baldissero (Issel) 840.
Licareal (Barbier, Ph.) 58.
Licaren (Barbier, Ph.) 58. 1061.
Licareol (Barbier, Ph.) 58. 1061.
Licarhodol (Barbier, Ch.) 58. 1061.
Licarylsäure (Barbier, Ph.) 58.
Licht, monochromatisches (Wiley) 514.
— absorption (Lüpke) 673.
— empfindliche Substanzen (Liesegang) 805.
— intensität, chemische Wirkung (Abney) 409.
Lignin, Derivate (Streeb) 184. — Farben-

reaktion (Nickel) 736. — mit Hydrazinsulfat, Farbenreaktionen (Nickel) 736.
Liköre, Verbesserung (Villon) 630.
Lilolin (Bamberger u. Sternitzki) 266.
Linalol, Einw. von Essigsäureanhydrid (Bouchardat) 212.
Linksweinsäure, Diffusionsgeschwindigkeit (Marchlewski) 25.
Lipom, Zus. (Schulz) 763.
Lithionglimmer (Clarke) 770.
Lithium-borate (Reischle) 355.
— hydroxyd, Hydrat (Pickering) 12.
— jodid, dreifach hydratiertes (Firstoff) 1080.
— nitrat (Dott) 794.
— salze, Reinheit (Bowden) 794.
Löslichkeit, Abhängigkeit von d. Schmelztemperatur (Schröder) 6. — schwer löslicher Körper (Kohlrausch und Rose) 466.
Lösungen, Binnendrucke (Tammann) 817. — v. Doppelsalzen (Meyerhoffer) 5. — elektrische Leitfähigkeit (Konowaloff) 468. — Gasgesetze (Thugutt) 6. — Gleichgewichte (Roozeboom) 963. — konzentrierte (Pickering) 557. — Natur (Lea) 664. — Siedepunkte (Pařížek und Sule)186. — Theorie (Liebermann und Bugarszky) 904. — übersättigte (Potilitzin) 468; Bedingungen der Bildg. (Potilitzin) 185. — verd. wss., Dichtigkeit (Kohlrausch und Hallwachs) 1044. — Volumänderungen (Rogow) 316. — Zustand (Wyrouboff) 6.
Lötrohrbeschläge auf Glas (Goldschmidt) 390.
Luft, atmosphärische, CO_2-Gehalt (Puchner) 348; Zus. (Petermann u. Graftiau) 710. — flüssige Brechungsindex (Liveing und Dewar) 907.
— bad mit Glycerin als Heizfl. (Müller) 3. — mit konstanter Temperatur und Luftzirkulation (Kähler) 4. — mit Luftzirkulation (Kähler) 4. — Siehe: Trockenschrank.
— thermometer (Meyer) 1.
— trockenschrank (Spencer) 513.
— wechsel (Wolffhügel) 1017.
Lupanin (Soldaini) 276.
Lupinen, Entbitterung (Schulze) 123.
Lupinus albus, zerfließliches Alkaloid (Soldaini) 372.
Lutidinchloral (Einhorn u. Gilbody) 871.
Luteo-kobaltbromid (Werner und Miolati) 912.
Luteorhodium (Jörgensen) 998.
Lysol (Dahmen) 333. 874.

Mackintoshit (Hidden u. Hillebrand) 881.
Mäusetyphusbacillus, praktische Anwend. (Löffler) 282.
Magdalarot (Fischer u. Hepp) 811.
Magen, Funktion (v. Mering) 659. — Sekretion (Brandl) 590.
— inhalt, Bestimm. d. HCl (v. Noorden; Ewald) 393. — Vork. v. NH_3 (Strauss)379.
— saft, Best. d. freien HCl (Bondzynski) 144. — Einfl. d. HCl auf die Fäulnisvorgänge im Darm (Ziemke) 381.
Magermilch, Unters. (Cochran) 1019.
Magnesia, Verflüchtigung (Moissan) 411.
Magnesium, nitrochlortoluylsaures, Krystallform (Beckenkamp) 1001.
— alkyle (Fleck) 477.
— aluminat, kohlensaures (Loewig) 928*.
— diphenyl (Meyer) 43.
— kaliumchlorid (Mügge) 794.
— natriumchlorocarbonat (Winkler) 620.
— nitrid (Smits) 910.
— sulfat (van der Heide) 1049.
Magnetismus, Wirken u. Wesen (Möller) [401].
Magnetit, künstl. Bildg. (Müller) 619.
Maisöl (Smetham) 599; (Hart) 1039.
Maleïnsäure, Verh. beim Erhitzen (Skraup) 680.
Malmanidolomit (Molengraaff) 1022.
Malonylchlorid, Einw. auf aromatische Kohlenwasserstoffe (Béhal u. Auger) 428.
Maltometer (Sidersky) 300.
Maltose, Reduktionsgleichungen (Luff) 166; (Holzner) 296.
Malz (Jalowetz; Vogel u. Luff) 304; (Vogel u. Luff) 396; (Krischker u. Czerny) 1010. — Siehe: Farbmalz.
— extrakt, aräometrische Prüfung (Sidersky) 299.
Mandelöl, Verfälschung (Micko) 108.
Mangan, Atomgewicht (Weeren) 470. — Best. (Gorgeu) 155; (Carnot) 156. — Darst. (Sternberg und Deutsch) 640*; (Greene und Wahl) 1016*. — Fällung (Julian) 393; durch Wasserstoffsuperoxyd (Carnot) 596. — oxydimetrische Best. (Carnot) 292. — reines (Prelinger) 561.
— amalgam (Prelinger) 561.
— dioxyd, Best. (Julian) 393.
— epidot (Williams) 831.
— legierungen, Darst. (Greene u. Wahl) 1016*.
— oxyde, natürl. (Gorgeu) 388. 721. — Unters. durch H_2O_2 (Carnot) 191. 712.
— stahl (Ledebur) 302.
— sulfophosphat (Glatzel) 350.
— sulfür (Antony u. Donnini) 415.
— superoxyd, Einw. von NH_3 (Michel u. Grandmougin) 1080.
— verbindungen, lichtempfindliche (Liesegang) 181.
— zeolith (Hamberg) 839.
Manganige Säure, Basicität u. Funktionen (Rousseau) 15.
Manganophyll v. Långban (Flink) 838. — d. Grube Harstigen (Hamberg) 838.
Mannan in Kaffeebohnen (Schulze) 715.

Mannit, Best. im Wein (Jégou) 500. — Gärung (Tate) 1006.
Mannose in Kaffeebohnen (Schulze) 714.
— -Cellulose in Kaffeebohnen (Schulze) 715.
Manokryometer (de Visser) 705.
Margarine, Temperaturerhöhung beim Vermischen mit Schwefel (Hairs) 161.
Markasitzwillinge (Trechmann) 724.
Marmorstudien, griechische (Lepsius) 835.
Mafsanalyse, Einführung (Vogtherr) [506].
Matégerbsäure (Kunz-Krause) 951.
Maticocampher, Polarisationsebene des Lichtes (Traube) 790.
Maultiermilch (Aubert u. Colby) 769.
Mauveïne, Konst. (Fischer u. Hepp) 69.
Meat-Preserve-Flüssigkeit (Polenske) 491.
Mehl, Analyse u. Prüfung (Delaye) 297. — Unters. (Lohmann; (Léandre) 162; (Konowalow) 779. 1112.
Mehle, Analyse u. mikroskopische Prüfung (Delaye) 599. — Best. des Fettes (Polenske) 671.
Mekonindimethylketon (v. Hemmelmayr) 570.
Melaphyre v. Caradoc (Rutley) 842.
Melassebildende Salze (Nugues) 1114.
Melasseschlempe, Düngerwert (Märcker) 116.
Melezitose (Maquenne) 461.
Melilithmineralien (Vogt) 726.
Meniskus, Verschwinden (Zambiasi) 466.
Menthen (Baeyer) 1094.
Menthol (Baeyer) 866.
— methyläther (Baeyer) 1094.
Menthon (Wallach u. Kuthe) 718.
— oxim (Wallach u. Kuthe) 718. — Umwandlungen (Wallach u. Tuttle) 1060.
Menthyl-amin (Wallach und Kuthe) 719; (Baeyer) 866.
— amine, isomere (Wallach u. Kuthe) 717.
— aminreihe, Drehungsvermögen einiger Verbb. (Wallach u. Binz) 719.
Merkaptanbildung (Petri u. Maafsen) 534.
Merkaptane, Vork. (Rubner) 536.
Merkaptothiazol, Synthese (Miolati) 426.
Merkaptursäure (Weiss) 1087.
Merkurisulfophosphat (Glatzel) 350.
Merkurodiphenylenhexamethyldiammoniumjodid (Pesci) 571.
Mesiten-carbaminäthersäure (Kerp) 40.
— lakton, Einw. v. Ammoniak (Kerp) 40.
Mesitylen, Einw. auf d. Organismus (Curci) 660.
Mesodiamidobernsteinsäure (Farchy und Tafel) 800.
Messing, Einfl. d. Glühtemperatur auf d. Struktur (Charpy) 176.
Metaldehyd (Friedel) 66.
Metanilsäure (Täuber) 440.
Metamingrau (Reverdin) 550.
Meta-brushit (Gautier) 978.
— cymol (Wallach) 445.
— dichlornaphtalin (Erdmann) 268.
Meta-phosphorsäure, Reaktionen mit organ. Basen (Schlömann) 44.
— saccharin, Konst. (Sanda) 428.
— wolframsaures Natron, Einw. d. Lichtes (Schön) 795.
Metall-carbonyle (Mond) 191.
— chloride, Einw. v. fl. Chlor (Classen u. Zahoraki) 22. — unlösliche, Darst. mittels Elektrolyse (Currie) 509*.
— legierung (Hengst) 703*.
— legierungen, im Mittelalter bekannte (Berthelot) 1001.
— organische Verbb. der aromatischen Reihe (Perrier) 43. 199.
— oxyde, Reduktion (Greene und Wahl) 175; (Borchers) 470.
— sulfite, basische (Seubert u. Elten) 11.
— trennungen durch Wasserstoff hyperoxyd (Jannasch) 985; (Jannasch u. Lesinsky) 985. 986.
Metalle, chem. Potential (Bancroft) 963. — mafsanalytische Best. (Vitali) 144. — d. Schwefelwasserstoffgruppe, quantitative Trennung in einem Bromdampfstrome (Jannasch u. Remmler) 294. — schwer schmelzbare, Darst. im elektrischen Ofen (Moissan) 193. — toxikologisch. Nachw. (Garnier) 735. — Trennung in alkalischer Lsg. durch Wasserstoffsuperoxyd (Jannasch) 294. — Verflüchtigung (Moissan) 411. — Zerfall (Kosmann) 357. — der zweiten Gruppe, elektrolytische Trennung (Schmucker) 623.
Meteoreisen v. Augustinowka (Meunier) 245. — v. Ovifak (Moissan) 245.
Meteorit v. l'Aigle (Pfahler) 1031. — v. Barbotan (Pfahler) 1030. — v. Cross Roads (Howell) 844. — v. Grofsliebenthal (Melikow und Schwalbe) 245. — Wawiloff'scher (Melikow) 621.
Meteorstein v. Hamblen (Eakins) 981.
Meteorsteine (Wiborgh) 390.
Methansulfosäure-carboxylphenylester (Schall) 861.
— kresylester (Schall) 861.
— phenylester (Schall) 861.
Methoäthylbenzol (Genvresse) 38.
Methoxy-benzylidenhydrylamin (Michaelis) 815.
— hydracetin, Darst. (Riedel) 1015*.
— phenyl-dimethylpyrazolon, Darst. (Riedel) 784*.
— — hydrasin, Darst. (Riedel) 1015*.
— sulfaminbenzoësäure (Metcalf) 203.
— toluolsulfosäure (Metcalf) 203.
Methyl-acetamid, Darst. (Verley) 714.
— acetanilid, Einw. v. Phosphoroxychlorid (Friedel) 717.
— adenin, Fällung (Krüger) 986.
— äthylen (Kondakow) 857.
— akrylamid (Moureau) 258.
— alkohol, Oxydation im Tierkörper (Pohl)

380. — Reaktion mit Diazotoluolsulfos. (Parks) 208.
Methyl-amido-chinaldinanasulfosäure Marckwald) 35.
— — chinolinana-carbonsäure (Marckwald) 36.
— — — sulfosäure (Marckwald) 35.
— amyl-keton (Konowaloff) 1083.
— — methan (Konowaloff) 1083.
— anilidoacetobrenzkatechin (Dzierzgowski) 862.
— anilin, Darst. v. Laktylderivv. (Chem. Fabrik, vorm. Goldenberg, Geromont & Cie.) 855*. — Verh. gg. nascierendes Br (Vaubel) 917.
— arabinosid (Fischer) 586.
— benzylanilin, Sulfoss., Darst. (Farbenfabriken) 991*.
— butyl-keton (Konowaloff) 1083.
— — ketoxim (Trapesonzjanz) 265.
— — phenylmethan (Brochet) 429.
— — toluol (Brochet) 429.
— chinonoxim (Bridge) 971.
— cymylketon (Claus) 42.
— dicarboxyglutaconsäureäthyläther (Ruhemann) 51.
— dihydroisochinolin (Bischler und Napieralski) 453.
— dihydromethylketol (Bamberger und Sternitzki) 266.
— diketolilolidin (Bamberger u. Sternitzki) 266.
— dinitro-dihydrophenazin (Kehrmann u. Messinger) 1004.
— dioxymethyloxycumarin (Biginelli) 54.
— dioxythiazol (Dixon) 33.
— diphenylindol (Bischler u. Fireman) 267.
— furfurol (Fischer u. Liebermann) 1088.
— glucosid (Fischer) 585.
— glutaconsäureäthyläther (Ruhemann) 51.
— heptylencarbinol (Wallach) 446.
— hexylketon (Konowaloff) 1083.
— hexylmethan (Konowaloff) 1083.
— hydrastamid (Schmidt) 923.
— hydrastin (Schmidt) 923.
— imidazol (Pincus, G. u G.) 799.
— iridinsäure (de Laire u. Tiemann) 821.
— iridol (de Laire u. Tiemann) 821.
— isamylketoxim (Trapesonzjanz) 265.
— isophtalsäure (Claus) 42.
— isopropylmilchsäure (Schryver) 755.
— ketopentamethenylen (Looft) 423.
— merkaptan, physiologische Wirkung (v. Rekowski) 382.
— merkaptothiazolcarbonsäure (Miolati) 426.
— methoäthylbenzol (Genvresse) 38.
— methylenamin (Henry) 644.
— pentansäure (Kulisch) 1085.
— penthiazolin (Pinkus) 47.
— phenantridon (Gräbe u. Wander) 482; (Pictet u. Patry) 819.
— phenazoncarbonsäure (Meyer jr.) 919.
— phenyl-akrylamid (Moureau) 258.
Methyl-phenyl-pheauramin (Stock) 45.
— — hydrazin, Kondensation mit Salicylaldehyd (Roos) 128*. — Salze (Grimaldi) 572.
— — ketoximäthyläther (Trapesonzjanz) 265.
— propyl-benzoësäure (Claus) 42.
— — benzol (Genvresse) 38.
— pyrazinmonocarbonsäure (Stöhr) 79.
— pyridylketon (Pinner) 278.
— rhamnosid (Fischer) 586.
— tetroxymethylzimmtsäure (Biginelli) 210.
— thiazolin (Pinkus) 48.
— thio-glykolsäure (Dixon) 33.
— — hydantoin (Dixon) 33.
— toluyloxazolin (Salomon) 263.
— tolyloxazolin (Salomon) 263.
— triacetyldibromgallat (Biétrix) 716.
— trimethylolmethan (Hosäus) 528.
— trioxycumarin (Biginelli) 210.
— vinylpyridin (Ladenburg) 51.
— violett, Lichtempfindlichkeit (Liesegang) 1116.
Methylen-amidokresol, Disulfitverbb. (Gesellsch. f. chem. Industrie) 551*.
— amidophenol, Disulfitverbb. (Gesellsch. f. chem. Industrie) 551*.
— amidophenole, Disulfitverbb. (Gesellsch. f. Chem. Industrie) 854*.
— blau, Lichtempfindlichkeit (Liesegang) 1116. — zum Nachw. u. zur Best. von Zucker im Harn (Wender) 670.
— chininoxinsäure (Claus u. Stohr) 685.
— diamylendiamin (Henry) 644.
— methoxycinchoxinsäure (Claus u. Stohr) 685.
Mikadogoldgelb (Reverdin) 550.
Mikroben, essigsäurebildende (Wermischeff) 62. — Fixierung d. atmosphärischen Stickstoffs (Warington; Berthelot) 1007.
Mikroorganismen, anaërobe (Sanfelice) 87. 827. 1007.
Milch, abnorme (Cook u. Hills) 110. — Best. d. Fettgehaltes (Weifs) 159; d. Trockensubstanz u. d. Fettes (Kinnear) 298. — Dorpater (Knochenstiern) 62. — erhitzte, Verarbeitung (Popp u. Becker) 768. — Fälschung, Formeln für d. Berechnung (Herz) 1033. — Fettgehalt d. Trockensubstanz (Nisius) 110. — Fettkügelchen (Gutzeit) 492. — gekochte, Wert (Fayel) 663. — Kohlensäure-Imprägnation (Borisowsky) 1108. — kondensierte, Analyse (Richmond u. Boseley) 598. — kondensierte, konservierte und sterilisierte (Rigaux) 606. — Konservierung (Neumann) 1109; (Frese u. Neumann) 1110; durch Kaliumdichromat (Herz) 1034. — mecklenburgischer Herden, Fettgehalt (Vieth) 110. — Nachw. d. Verfälschung durch kondensierte (Richmond u. Boseley) 598. — als Nahrung für Säuglinge (Aufrecht) 1019. — in Neapel (Montefusco) 768. — Schwankun-

gen in d. Zus. bei gebrochenem Melken (Kaull) 124. — sterilisierte, Fettausscheidung (Renk) 695. — Sterilisierung (Fränkel) 868. — Unterscheid. zwischen abnormer u. gefärbter (Richmond) 1107. — Unters. (Cochran) 1019. — verschiedene Methoden d. Unters. (Hittcher) 296. — Wrkg. d. Hitze (Richmond u. Boseley) 158. — Zerss. u. Verfälschungen (Scholl) [309].
Milch-champagner (Rigaux) 607.
— ergiebigkeit der Schafe (Schepperd) 886.
— fett, Best. (Weifs) 159; (Klein) 548. 549; durch d. Babcock'sche Verfahren (Heinrich) 625.
— gläser, Darst. (Hirsch) 896*.
— kuren b. Kreislaufstörungen (Oertel) 762.
— mehl (Rigaux) 606.
— probe, Verhinderung d. Gerinnens (Alén) 247*.
— prüfer, zentrifugierender (Vieth) 594.
— säure, Zerlegung in ihre optisch-aktiven Komponenten (Purdie) 966.
— — gärung (Timpe) 87. 828.
— — glucosid (Fischer) 586.
— sterilisator (Legay) 285.
— wirtschaft (Wittmack) 109.
— zentrifugen (Gieseler) 109.
— zucker (Woltering) 872. — als Nahrungsmittel (Kahnt) 1019.
Milzbrandsporen (Buchner) 544. 660.
Minerale d. Hauyngruppe, Synthese (Moroziewicz) 886. — vom Kalkberge bei Raspenau (Blumrich) 239.
Mineralien d. bayerschen Waldes, nutzbare (Thiel) 726. — gesteinbildende, mikroskopische Analyse (Mac Mahon) 235. — künstl. (Winkler) 620. — aus d. Mangangruben v. St. Marcel (Penfield) 977.
Mineralöle, Entflammungspunkt u. Feuersgefahr (Steuart) 306. — Zers. (Young u. Bell) 959*.
Mineralogie, chem. (Dölter) [402]. — d. Grube am Cap Garonne (Gonnard) 1024.
Mineralphosphate, techn. Analyse (Shepherd) 1110.
Mineralquellen (Thörner) 886. — d. hessischen Soolbades Salzhausen (Sonne u. Franke) 390. — v. St. Moritz (v. Gümbel) 243.
Mineralvorkommen in Transvaal (Molengraff) 1022.
Mineralwasser d Germaniaquelle zu Schwalheim (Thörner) 771. — Gyrenbader (Treadwell) 981. — d. Schwefelquelle zu Wellendorf (Thörner) 771.
Minervit (Gautier) 389. 978.
Minimalgasgebläse (Schiff) 1041.
Mischbutter (Hairs) 161.
Mischgas (Fischer) 848.
Molekül, Ermittlung d. räumlichen Anordnung (Nickel) 904.
Molekulardruck (Bakker) 904.
Molekular-gewicht, Best. (Ramsay u. Shields) 708; nach d. Siedemethode (Schall) 903.
— refraktion Stickstoff enthaltender Substanzen (Trapesonsjanz) 249.
Molke, Unters. (Cochran) 1019.
Molybdän, Atomgewicht (Smith u. Maas) 1000. 1080. — Darst. (Sternberg und Deutsch) 640*; im elektrischen Ofen (Moissan) 193. — Einw. v. Gasen (Smith u. Oberholtzer) 644. 712.
— chlorid, Einw. v. Ammoniakgas (Smith u. Lenher) 524.
— säure, Einw. gasförmiger Haloidss. (Smith u. Oberholtzer) 193. 256. — Verh. gegen Oxals. (Rosenheim) 525.
— verbindungen, lichtempfindliche (Liesegang) 843.
Molybdate, Verbb. m. schwefliger Säure (Péchard) 357; und seleniger S. (Péchard) 1001.
Molybdoselenige Säure (Péchard) 421.
Monedat (Maumené) 421.
Monoazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin (Farbwerke) 405*.
Monocarbonderivate (Henry) 644.
Monocarbonsäuren d. Formel $C_9H_{14}O_2$, Darst. (Haarmann u. Reimer) 600*.
Monofarbstoffe aus Amidsulfo-, bezw. Amidocarbons. u. p-Xylidin (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 312*.
Monticellit (Gümbel) 1023.
Moorversuchsstation (Fleischer) 383; (Salfeld; Tacke) 384.
Morindawurzel (Perkin u. Hummel) 1064.
Morindon (Perkin u. Hummel) 1064.
Morphin, Best. im Opium (Cannepin u. van Eijk) 299; (de Wijs) 738. — Konst. (Vis) 83.
— lösungen, wässerige (Welmans) 230.
— sulfat, Darst. (Calvert) 754.
Most, Acidität, Einfl. auf d. Zus. d. Phlegmas (Lindet) 500.
Moste, polarimetrische Uffers. (Bornträger) 1033. — d. preufsischen Weinbaugebietes (Kulisch) 630. 955.
Motochemie (Molinari) 559.
Muffelofen (Borchers) 346.
Mukoide d. Auges (Mörner) 942.
Mungistin (Perkin u. Hummel) 1062.
Muscarin (Meulenhoff) 761.
Muskel, Energieumsatz (Gad) 463.
Muskeln, quergestreifte (Heffter) 878.
Muskelstroma (Holmgren) 1096.
Mutterkorn, Nachw. (Hartwich) 893; (Konowaloff) 1112.
Mydriaticum, neues (Raehlmann) 947.
Myricylalkohol (Gascard) 421.
Myrosin, physiologische Bedeut. (Spatzier) 1064.

Nadelhölzer, Futterwert d. Blätter (Päfsler 654.

Nahrung, Aufnahme (Weiske) 543.
Nahrungsmittel, Fälschungen in Frankreich (Rochard) 286.
Naphtachinol (Japp u. Klingemann) 275.
Naphtaöle, Reinigung (Lissenko) 1118.
Naphtaaldehydsäure (Gräbe u. Gfeller) 480.
Naphtalsäure, Oxydation (Gräbe u. Bossel) 449.
Naphtalin (Béhal u. Auger) 717. — Disulfoderivv. (Armstrong u. Wynne) 274. — Nitrochlorsulfoss. (Cleve) 919. — Peridervv. (Meldola u. Streatfeild) 575. — derivate, isomere (Erdmann) 205. — synthetische trisubstituierte (Erdmann u. Schwechten) 271. — Verh. im tierischen Stoffwechsel (Cohn) 543. — indigo, Darst. (Wichelhaus) 783*. — polysulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 1014*. — sulfosäuren, substituierte, Verbb. mit organ. Basen (Erdmann u. Süvern) 272.
Naphtionsaures Kalium, Verh. bei hoher Temperatur (Erdmann) 208.
Naphtonitril (Bouveault) 70.
Naphtosalole, Derivv. (Eckenroth) 951.
Naphtoësäure (Cohn) 543.
Naphtol (Japp u. Klingemann) 275. — Einw. v. Jod (Carswell) 1052; auf Nitrobenzaldehyde (Zenoni) 1061. — Kondensation mit Phenylendiamin (Gaefs u. Elsässer) 44. - Unterscheidung (Aymonier) 1095. — carbonsäure (Schöpff) 76. — monosulfosaures Natron, Krystallform (Beckenkamp) 1001. — sulfosäuren, Gehaltsbest. (Vaubel) 738. — trisulfosäuremonamid, Darst. (Farbwerke) 781*.
Naphtursäure (Cohn) 544.
Naphtyl-amin, Einw. auf Benzaldehyd (Zenoni) 1061; d. Lichtes (Pokorny) 848. — Sulfurierung (Erdmann) 207. — disulfosäure, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabr.) 704*. — monosulfosäuren, Synopsis (Erdmann) 269. — sulfosäure (Erdmann) 207. — sulfosäuren, Gehaltsbest. (Vaubel) 738. — dimethylpyrimidin (Pinner) 812. — ester d. Salicyls. (Eckenroth u. Wolf) 275. — phenylendiamin (Gaefs u. Elsässer) 44. — rot (Fischer u. Hepp) 811. — sulfurethan (Jacobson u. Klein) 1006. — tetrahydrochinazolin (Busch) 583.
Narceïn, Darst. (Freund u. Frankforter) 246*. 276. 925. 926.
Narceïn-oxim (Freund u. Frankforter) 926. — phenylhydrazon (Freund u. Frankforter) 926. — säure (Freund u. Frankforter) 925.
Narceonsäure (Freund und Frankforter) 927.
Natrium, essigsaures, Darst. (Higgin) 824*. — alkylat, Additionen (Liebermann) 474. — ammonium, Einw. von Kohlenoxyd (Joannis) 354; von Sauerstoff (Joannis) 254. — bromid, Hydratformen (Bogorodski) 910. — Pentahydrate (Panfiloff) 910. — carbonat, Isomorphie m. Natriumsulfit (Traube) 994. — carbonyl (Joannis) 355. — chlorat, Darst. (Schön) 173. — chlorid, flächenreiche Krystalle (Traube) 794. — Hydratformen (Bogorodski) 910. — chromat (Traube) 995. — ferrocyanid, Darst. (Warren) 715. — fluorid, physiologische Wrkg. (Bloxam) 760. — hydrat, elektrolytische Darst. (Häussermann) 341. — hydroxyd, Hydrat (Pickering) 12. — jodid, Pentahydrate (Panfiloff) 910. — magnesiumchlorocarbonat (Winkler) 620. — molybdoselenit (Péchard) 421. — molybdosulfit (Péchard) 357. — platincyanür (Wilm) 416. — platodisulfoplatinat (Schneider) 1080. — propylat, Einw. v. Jod (Kessler) 679. — stannat, Zers. (Ditte) 965. — sulfat in d. Luft (Parmentier) 238. — sulfo-phosphat (Glatzel 349. — — platosat (Schneider) 1080. — — säurephenylester (Schall) 861. — superoxyd (Castner) 959*. — Anw. als analytisches Reagens (Clark) 731; in d. Wasseranalyse (Rideal u. Bult) 1031. — Einw. v. NH_3 (Michel u. Grandmougin) 1080. — tetraborat (Reischle) 355.
Natron, direkte Best. (Bayer) 153.
Naturbutter, Unterscheidung v. Margarine (Gantter) 498.
Nepenthes (Goebel u. Loew) 1065.
Nephelin führende Gesteine vom franzós. Centralplateau (Lacroix) 1025. — gesteine (Gonnard) 1024.
Neurin (Meulenhoff) 761.
Neu-Solidblau (Reverdin) 550.
Neubauten, Trockenverhältnisse (Nufsbaum) 605.
Neu-Viktoriablau B (Reverdin) 1115.
Niaouli (Forné) 1009.
Niaouliöl (Bertrand) 57.
Nichin (Skraup) 688; (Lippmann u. Fleifsner) 921.
Nickel, Atomgewicht (Winkler) 20. 643. — höhere Oxyde (Campbell u. Trowbridge) 748. — vermeintliche Zerlegbarkeit (Winkler) 20. — carbonyl (Mond) 191. — salze, Elektrolyse (Vortmann) 1071. — stahlpanzerplatten (Kern) 302. — sulfid, Oxydation (de Clermont) 415. — sulfophosphat (Glatzel) 350.

Nikotin (Heut; Pinner) 277. — Best. (Vedrödi) 164; im Tabak (Kissling) 987. — Konst. (Blau) 56; (Pinner) 823. — Sättigung d. Stickstoffatome (Étard) 372.
— säure (Pinner) 278. — gebromte (Claus und Pychlau) 55.
Nitranilsäure (Nietzky und Moll) 805.
Nitrate, Best. (Roberts) 733; d. N (Wedemeyer; (Schenke) 288. — jodometrische Best. (Gruener) 595.
Nitrile, Verseifung (Bouveault) 70.
Nitrite, Best. (Roberts) 733.
Nitritreaktion, Schäffer's (Karplus) 496.
Nitro-amidoazoverbb. (Täuber) 440.
— anthrapurpurin, Darst. (Farbwerke) 1039*.
— azimidobutylbenzol (Jedlicka) 570.
— benzaldehyd, Einw. von Naphtol und Naphtylamin (Zenoni) 1061.
— benzalacetessigester (Biginelli) 72.
— benzaldoxime, isomere (Goldschmidt u. van Rietschoten) 754.
— benzoësäuren, elektrolytische Reduktion (Hostmann) 476.
— benzol, elektrolyt. Reduktion (Noyes u. Clement) 37.
— butan, Synthese (Bewad)) 1084.
— butylphenylenäthenylamidin (Jedlicka) 570.
— Cellulose, Darst. (Lifschütz und Chem. Fabrik Grünau etc.) 1015*. — Zus. (Munroe) 806.
— chinolin (Claus und Massau) 578.
— diamidobutylbenzol (Jedlicka) 570.
— flavopurpurin, Darst. (Farbwerke) 1039*.
— glycerin, Fabrikation (Sanford) 183. 343. — Prüfung (Storch) 593.
— heptan, Synthese (Bewad) 1084.
— hexan, Synthese (Bewad) 1084.
— hydrochinon (Elbs) 578.
— jodbenzoësäure (Allen) 432.
— körper, aromatische, elektrolytische, Reduktion (Gattermann) 434.
— kresol (Michel und Grandmougin) 967.
— paraffine, Synthese (Bewad) 1084.
— pentan, Synthese (Bewad) 1084.
— phenylmethyloxybiazolon (Freund und Haase) 263.
— propan, Synthese (Bewad) 1084.
— methylbenzenol (Michel u. Grandmougin) 967.
— naphtalin, isomere Monosulfoss. (Erdmann und Süvern) 208.
— toluol, Einw. von Alkalien (Fi cher u. Hepp) 810.
— — sulfosäure, Einw. von Alkalien (Fischer und Hepp) 810.
— verbindungen, Struktur (Potilitzin) 190.
Nitrosite, Konst. (Angeli) 573.
Nitroso-acetylaceton (Zanetti) 31.
— dimethylanilin, Einw. von Formaldehyd (Pinnow u. Pistor) 200; v. Säurechloriden (Ehrlich und Cohn) 436.
Nitroso-phenol, Äther (Bridge) 970.
— propionsäureäthylester (Lepercq) 562.
Nomenklatur, internationale (Tiemann) 314.
Nononaphten (Konowaloff) 858.
Nordvogesen, pfälzische (Leppla) 882.
Nor-Rechts-Ecgonin (Einhorn und Friedländer) 328.
Nucleïnsäure (Kossel) 33; (Liebermann u. v. Bittó; Kossel) 649.
Oberflächenenergie (Ramsay und Shields) 708.
Obergärungsbrauereien, Hansen's System (Jörgensen) 698.
Obsidian v. Pilas (Rutley) 1030.
— bomben aus Australien (Stelzner) 1026.
Obstwein 950.
Öl, ätherisches, der Wurzel von Aspidium filix mas; (Ehrenberg) 279. — v. Jatropha Curcas (Arnaudon und Ubaldini) 235.
Öle, ätherische (Wallach) 444. 717. 1056. 1060. — Analyse (Benedikt u. Strache) 168. — antiseptische Eigenschaften (Forné) 1009. — Prüfung (Hirschsohn) 596. 667. 736. 777. 889. — Rückstände d. Fabrikation (Uhlitzsch) 885. — terpenfreie (Hänsel) 533. — Unters. (Marpmann) 499.
— fette, Analyse (Lane) 396.
— — Oxydation (Fahrion) 1037. — Prüfung (Millian) 497. — Reinigung (Töllner) 1015*. — Verbesserung (Villon) 769.
— trocknende, chem. Technologie (Hartley) 700.
Ölgase im Trentonkalkstein von Ohio und Indiana, Ursache des Druckes (Orton) 728.
— preßkuchen, Zers. im Boden (Geerlings) 879.
— säure, Ester mit Guajakol (v. Heyden) Nachf.) 784*.
— — rohe (Dieterich) 1034.
Ofen, elektrischer (Mühlhäuser) 697.
Oktan (Konowaloff) 1083.
Okto-hydronaphtyridin (Reissert) 818.
— methyltetramidophenylakridin (Möhlau und Fritsche) 46.
Oktylamin (Konowaloff) 1083.
Oldenlandia umbellata (Perkin u. Hummel) 1063.
Oleorefraktometer (Marpmann) 499.
Olifantsklip (Molengraaff) 1022.
Oliven-öl, Nachw. von Baumwollsamenöl (Gantter) 170. — Verfälschung (Oliveri) 492.
— schalen, Anw. (Bracci) 123.
Opiansäureäthylester (Wegscheider) 321.
Opium, Best. des Morphins (Cannepin und van Eijk) 299.
Optische Wirkungen, Superposition (Guye u. Gautier) 250.
Orangefarbstoffe der Akridinreihe (Leonhardt & Co.) 511*.

Orangit (Troost) 356.
Organische Substanz, Best. durch Oxydation auf nassem Wege (Heidenhain) 391.
Orthit (Becke) 1029.
Orthoameisensäureäthylester (Walter) 679.
Oscin (Hesse) 485.
Osmiumrückstände, Verarbeitung (Gulewitsch) 934.
Ostafrika, geologische Kenntnis (Rosiwal) 1029.
Oxalessigester, Aldehydureïdderivate (Biginelli) 71. — Einw. von Benzaldehyd (Wislicenus) 808.
Oxalsäure und ihre Salze, Verh. gg. Wolframs., Molybdäns. u. Vanadins. (Rosenheim) 525. — neue Doppelsalze (Kehrmann u. Pickersgill) 24. — neue Verbb. (Rosenheim) 65. — Vers. durch Ferrisalze 1002.
Oxalotitansäure (Péchard) 357.
Oxalozinnsäure (Péchard) 357.
Oxalursäurephenylhydrazid (Decev) 488.
Oxalylverbb. (Decev) 487.
Oxaminsäurephenylhydrazid (Decev) 487.
Oxazinderivate, Synthese (Kehrmann und Messinger) 1005.
Oxazoline (Salomon) 263.
Oximäther (Trapesonzjanz) 265.
Oxime (Trapesonzjanz) 265.
Oximido-benzoylsalicylaldoxim (Beckmann) 1092.
— säuren, Anhydrisierung (Hantzsch und Miolati) 478.
Oxisocapronamid (Ström) 680.
Oxäthyl-brucin (Meulenhoff) 761.
— brucinverbb. (Meulenhoff) 761.
— methylsulfon (Baumann u. Walter) 27.
— strychnin (Meulenhoff) 761.
— sulfonmethylensulfinsäure (Baumann u. Walter) 27.
— sulfonmethylensulfinsäurelakton (Baumann und Walker) 28.
— verbb. (Meulenhoff) 761. 1065. 1099.
Oxy-alizarinblau (Gräbe und Philips) 483.
— anthrachinolinchinon (Gräbe u. Philips) 483.
— azoxazindicarbonester (Henry u. v. Pechmann) 26.
— behensäure (Fileti) 915.
— benzyliden-benzhydrazylamin (Michaelis) 815.
— — methylamin (Wallach und Kuthe) 719.
— buttersäure, Verhalten im Organismus (Araki) 223.
— camphermethylaminsäure (Auwers und Schnell) 370.
— chinaldincarbonsäure (Niementowski) 939.
— chinaseptol (Steinmetz) 763.
— chinolin (Claus u. Massau) 578. — Oxydation (Rosenheim und Tafel) 371.
Oxy-chinoline (Claus und Howitz) 52.
— chinon, Kondensation mit Amidophenol (Kehrmann und Messinger) 1005.
— chrysazin (Farbenfabriken) 405*.
— fumarsäure (Nef) 566.
— hämoglobin, Darst. (Bertin-Sans und Moitessier) 96. — Dissociation in wss. Lsg. (Hüfner) 537.
— hexahydrocymole (Wallach) 1057.
— hippursäure-ester (Rügheimer u. Küsel) 1005.
— — phenylester (Weifs) 1086.
— hydrinden (König) 448.
— isoxazoldicarbonester (Henry und von Pechmann) 25.
— mesitendicarbonäthersäure (Kerp) 41.
— methyltoluchinolincarbonsäure (Niementowski) 939.
— methylencamphermethyläther (Claisen) 49.
— naphtosäure, Konst. (Schmidt) 75; (Hirsch) 76.
— nikotine (Étard) 373.
— phenanthridin (Gräbe und Wander) 481.
— phenyl-akrylamid (Moureau) 258.
— — urethane, Acetyl-, bezw. Propionylverbb. (Merck) 600*.
— propylbenzoësäure (Wallach) 445.
— totrahydro-cymole (Wallach) 1057.
— — naphtylamin (Bamberger und Lodter 449.
Ozon, Bildung (Shenstone und Priest) 252. 413; (Brunck) 522. — Bildung durch stille Entladung (Mac Leod, Shenstone Ramsay und Cundall) 907. — Konst. (Traube) 353.
Ozonisation, industrielle (Villon) 741.

Palembangbenzoë (Lüdy) 615.
Palmöl, Reinheitsprüfung (Milliau) 169.
Pandermit (Gilbert) 773.
Pankreas, Wirkungen der langsamen Zerstörung (Hédon) 462.
Pankreatische Drüse, Physiologie u. Pharmakologie (Vassiliew) 381.
Papaïn (Davis) 826.
Papaveraceenalkaloide (Schmidt) 83.
Papaverin-äthylbromid (Claus) 55. — Krystallform (Beckenkamp) 1001.
— säure, Einw. von Jodmethyl (Schranzhofer) 920.
— — methylbetaïn (Schranzhofer) 921.
Papier, Untersuchung auf metalische Teile (Beadle) 300.
Paprikaschote, Zus. (v. Bittó) 650.
Paracotoin (Ciamician und Silber) 939.
Paraffin, Best. (Höland) 988; im Braunkohlenteer (Höland) 894. — Nachw. (Engler und Singer) 900. — Darst. (Meyer) 796.
Paraffine, spez. Wärme (Capstick) 520.

Parafuchsin (Miolati) 437. 572. — Darst. (Cassella) & Co.) 511*.
Paraglobulin (Kossel) 377.
Paramannan in Kaffeebohnen (Schulze) 715.
Parfüme (Piese) [400]. — Geruchsintensität (Mesnard) 374.
Patentgummi (Henriques) 169.
Pegmatit (Becke) 1029.
Pektin (Geerligs) 531.
Pellagra (Gosio) 948.
Penangbenzoë (Lüdy) 615.
Pentamidobenzol, Oxydation (Palmer und Grindley) 970.
Penta-chlorbutencarbonsäure (Zincke und Küster) 806.
— erythrit (Rave und Tollens) 527.
— glykosen, Best. (Flint) 163.
— glycerin (Hosäus) 528.
— methencarbonsäuren (Gärtner) 323.
— methenylalkohol (Wislicenus und Hentzschel) 323.
— methenylen (Gärtner) 323.
— methyliretol (de Laire und Tiemann) 822.
— methylen-auramin (Stock) 46.
— — carbonsäure, Synthese (Haworth u. Perkin jun.) 915.
— oxyanthrachinolinchinon (Gräbe und Philips) 488.
Pental (Friedländer) 232.
Pentensäure (Fittig) 797.
Penthiazolin (Pinkus) 47.
Pentlandit (Penfield) 832.
Pentosan in Kaffeebohnen (Schulze) 714.
Pentosane, Best. (Flint und Tollens) 669.
Pentosen, Best. (Flint und Tollens) 669.
Pepsin (Woltering) 1033.
Pepton (Kühne) 590 — aus Eieralbumin, Molekulargewicht (Sabanejeff) 212. — Kühne's (Pekelharing) 229.
Peptone (Kühne) 1095. — Anwend. als Nahrungsmittel (Cahn) 461.
Perforierapparat (Baas) 554.
Peribromnaphtol (Meldola und Streatfeild) 575.
Periklas, künstl. (Mallard) 1024.
Perinitronaphtalinsulfinsäure (Erdmann u. Süvern) 273.
Peronospora, Bekämpfung (Rumm) 879.
Perowskit (Diller) 725.
Persulfocyan (Liesegang) 135.
Perubalsam, Prüfung (Hirschsohn) 547.
Petrographische Unters. d. Umgebung der Dauner Maare (Schulte) 884.
Petroleum, Anw. in d. Gasanalyse (Fajans) 545. — von Persien (Stahl) 844.
— lampe mit Wasserkühler (Frič, J. und J.) 786.
- schichten von Pechelbronn (Daubrée) 981.
Pfeffer, Analyse (Raffin) 613. — Gehalt an Cellulose und Stärke (von Raumer) 607.
Pfeilgift der wilden Stämme von Malâka (Santesson, H. und C. G.) 951.
Pferdefleisch, chem. Nachw. (Bräutigam u. Edelmann) 889.
Pfirsichkernöl (Micko) 108.
Pflanzen, Entwicklung im Magnesiumlicht (Tolomei) 377.
— extrakte, gefärbte, Best. d. Säuregrades (Petersen) 391.
— stoffe, niederländ.-ostindische (Plugge) 761.
— farbstoffe, violette, Bildg. (Nienhaus) 973.
Pflaumenkernöl (Micko) 108.
Phenäthyldihydrotriazin (Busch) 583.
Phenakit v. St. Christophe (Des Cloizeaux u. Lacroix) 979.
Phenanisyldihydrotriazin (Busch) 584.
Phenanthramidobutylphenazin (Jedlicka) 570.
Phenanthrapiazin (Mason) 751.
Phenanthridon (Gräbe u. Wander) 481; (Pictet u. Patry) 819.
Phenate, alkalische (de Forcrand) 645.
Phenazinfarbstoffe, rote bis violette basische (Farbwerke) 780*.
Phenazon (Meyer jr.) 918.
Phenbenzyldihydrotriazin (Busch) 583.
Phendihydrotriazin (Busch) 581.
Phenetidin, Darst. v. Laktylderivv. (Chem. Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Cie.) 855*.
Phenetolcarbamid (Hager; Thoms) 231.
Phenmethyldihydrotriazin (Busch) 583.
Phenmiazinderivate (Bischler und Burkart) 267; (Bischler u. Howell) 368; (Bischler) 441.
Phenocoll, physiologische Wrkg. (Mosso u. Faggioli) 1099.
Phentolyldihydrotriazin (Busch) 584.
Phenol, Best. d. Wassergehaltes (Storch) 593. — Einw. von Licht (Richardson) 199. — Rotfärbung (Kohn) 917.
Phenole, Bindungswechsel (Herzig und Zeisel) 569. — Einw. von Akrylchlorid (Moureau) 257; v. Jod (Carswell) 1051. 1088; v. SO_3 (Schall) 860. — homologe (Fischer u. Grützner) 366. — Reinigung (Hofmann) 64*. — Synthese mittels Acetessigester (Knoevenagel) 807. — Doppelverbb. mit Pikrins. (Gödike) 1003. — polyvalente, Einw. v. Aldehyden (Causse) 1002. — substituierte, Halogenentziehung (Schlieper) 1088.
Phenol-äther, Darst. (Farbenfabriken) 855*.
— azonaphtylamin (Meldola u. Burls) 202.
— benzoylsalicylaldoxim (Beckmann) 1092.
— phtaleïn als Indikator (Thomson) 287.
Phenomauveïn (Fischer u. Hepp) 69.
Phenyl-acetyl-amidoacetophenon (Bischler u. Howell) 369.
— — methyltriazol (Bamberger und de Gruyter) 1004.
— äthyl-amin (Michaelis) 814.

Phenyl-äthyl-dimethylpyrazol (Balbiano) 67.
— — thioharnstoff (Michaelis) 815.
— — thionaminsäure (Michaelis) 814.
— akridin (Claus u. Beckenkamp) 684.
— akrylamid (Moureau) 258.
— allylcarbinol (Fournier) 432.
— amidochinolin (Ephraim) 820.
— anthranilsäure (Gräbe und Lagodzinski) 485.
— benzhydrylaminthioharnstoff (Michaelis) 815.
— carboxytolylpropionsäure (Karsten) 326.
— chinolin (Niementowski) 939.
— chinovosazon (Fischer und Liebermann) 1088.
— cinchoninsäure, Alkylderivv. (Claus und Büttner) 685.
— dihydrodinitrophenazin (Kehrmann und Messinger) 1004.
— dimethyl-chinolylthioharnstoff (Marckwald) 86.
— — pyrimidin (Pinner) 812.
— diphenylbenzoylpyrazol (Balbiano und Marchetti) 198.
— ester d. Salicylsäure (Eckenrot u. Wolf) 275.
— glyoxylcarbonsäure (Gräbe und Bossel) 450.
— gruppe, Einführung in cyklische Verbb. (Möhlau u. Berger) 801.
— hydrazin (Michaelis) 918. — Einw. auf Laktone (Ephraim) 264. — Farbenreaktion (Nickel) 736. — Salze (Grimaldi) 572.
— hydrazine, chlorierte (Hewitt) 47.
— hydrazinmetaphosphat (Schlömann) 44.
— hydrazochinaldin (Ephraim) 820.
— indoxazen (Wachter) 260. — Synthese (v. Meyenburg) 265.
— ketotetrahydrochinazolin (Busch) 583.
— menthylsulfoharnstoff (Wallach u. Kuthe) 719.
— merkaptothiazol (Miolati) 426.
— methyl-oxybiazolonthiocarbamid (Freund u. Haase) 264.
— — oxychinolin (Bischler u. Howell) 369.
— — piperazon (Michaelis) 918.
— — pyrazol (Bouveault) 70.
— — pyrazolon, Darst. (Farbwerke) 824*.
— — triazol (Bamberger und de Gruyter) 1004.
— — — carbonsäure (Bamberger und de Gruyter) 1004.
— naphtaline (Möhlau und Berger) 75; (Chattaway) 972.
— naphtylaminsulfosäuren, Darst. (Farbenfabriken) 1014*.
— oxy-chinolin (Niementowski) 939.
— — parakonsäureester (Wislicenus) 808.
— — toluchinolin (Niementowski) 939.
— penthiazolin (Pinkus) 47.
— propyl-amin (Michaelis u. Jacobi) 814.
— — phenylsulfoharnstoff (Michaelis und Jacobi) 814.
Phenyl-propylthionylamin (Michaelis und Jacobi) 814.
— pyrazol, Jodmethylat (Sabbatani) 230.
— senföl (Gattermann) 434.
— sulfoharnstoff (Wallach) 1059.
— sulfurethan (Jacobson u. Klein) 1006.
— tetra-hydro-chinazolin (Busch) 579.
— — — pyrimidin (Pinner) 812.
— thioharnstoff als Fixiermittel (Conrad) 1036.
— thiophen (Möhlau u. Berger) 801.
— tolyl (Möhlau u. Berger) 801.
— — propionsäure (Karsten) 326.
— triazolcarbonsäure (Bamberger und de Gruyter) 1004.
— unterschweflige Säure, Nichtexistenz (Otto u. Tröger) 48.
— xylylpropionsäure (Karsten) 326.
Phenylendiamin, Kondensation mit Naphtol (Gaess u. Elsässer) 44.
— diessigsäure (Benedikt) 448.
— diimidopropylmethylketon (Marckwald) 86.
— phtalyldiimid (Anderlini) 200.
— succinyldiimid (Anderlini) 200.
Phloridzin-diabetes, Abstammung des ausgeschiedenen Zuckers (Prausnitz) 224. — bei d. Frosche (Cremer) 224.
— versuche am Karenzkaninchen (Cremer u. Ritter) 224.
Phloroglucin, Amidoderivv. (Pollak) 681. — Derivv. (Nietzky u. Moll) 807.
Phoronsäure, Bildg. aus Phoron (Anschütz u. Monfort) 27.
Phosgen, Darst. (Erdmann) 795.
Phosphat, neues, von Galena (Haddon) 830.
Phosphate, Analyse (Shepherd) 1110. — Industrie (Lindet) 114. — mineralische, organ. Ursprungs (Gautier) 238. — natürliche (Gautier) 978; Entstehung (Gautier) 238. — Wrkg. auf d. Plateauböden (Kellner, Kozai, Mori u. Nagaoka) 115. — Ablagerungen auf der Halbinsel Florida (Johnson) 830.
Phosphor, Best in Eisen und Stahl (Macfarlane u. Wilson) 145; (Carnot) 147; in Eisenerzen (Pattinson, J. u. H. S.) 290; in Kohle u. Koks (Crobaugh) 147; in d. Phosphorbronze (Julian) 394; in siliciumhaltigem Stahl und in Roheisensorten (Spüller u. Kalman) 982; im Stahl (Wdowiszewski) 142; in titanhaltigen Eisenerzen (Baskerville) 147. — gelber, Best. (Tóth) 784; Umwandlung in roten (Retgers) 993. — Nachweis bei Vergiftung (Hagen und Woltering) 1103. — roter (Muthmann) 413. — Verbleib bei der Verdauung d. Caseïns (Salkowski) 222.
— albuminate (Maumené) 108.
— bromide, Verbb. mit Borbromid (Tarible) 352.
— luteowolframsäure (Kehrmann) 23.

Phosphor-molybdänsäuren (Friedheim) 418.
— säure, Best. in den Ackererden (Carnot) 147. 734; als Magnesiumpyrophosphat (Neubauer) 494; in Schlacken (Macfarlane u. Wilson) 146. — maßanalytische Best. (Wavelet) 145; (Holleman) 147; (Favrel) 289. — reine, Darst. (Warren) 560.
— — lösung, reine (Märcker) 146.
— saures Kali als Dünger (Meyer) 876.
— sulfide, Molekulargewichte u. Schmelzpunkt (Helff) 929.
— vergiftung (Bettink u. v. Embden) 1104.
— wasserstoff, gasförmiger, Zers. (Kooij) 908. — Oxydationsgeschwindigkeit (van de Stadt) 931.
Phosphorite, kolorimetrische Methode (Nastjukow) 289. — neue Art (Gautier) 238.
Photographie für Anfänger (Pizigghelli) [401]. — Druckverfahren mit Chromaten (Liesegang) 181. — Jahrbuch (Eder) [404]. — in d. natürl. Farben (Lumière, A. u. L.) 182. — Positivverfahren mit Chromaten (Liesegang) 181.
Photographieren in d. Naturfarben (Grépeaux) 1116.
Photolyt, neuer (Liesegang) 135.
Photometrische Messungen (Teclu) 134.
Phtalazin (Gabriel u. Pinkus) 815.
Phtaleïnoxime (Friedländer u. Stange) 816.
Phtalide, Spaltung durch Alkalien (Gucci) 68.
Phtalylphenylhydrazin (Michaelis) 918.
Phylloxera, Bekämpfung (Moritz) 604.
Physikalische Chemie, Anw. für die analytische u. technische Chemie (Storch) 593.
Piazinderivate (Mason; Mason u. Dryfoos) 751.
Picen (Bamberger u. Chattaway) 450.
Picramnia Camboita, Bestandteil (Grützner) 319.
Piedmontplateau in Maryland, Petrographie u. Struktur (Williams) 843.
Pikolyl-akrylsäure (Einhorn u. Gilbody) 371.
— oxypropionsäure (Einhorn und Gilbody) 371.
— trichloroxypyrogen (Einhorn u. Gilbody) 371.
Pikrinsäure, Doppelverbb. mit Phenolen (Gödike) 1003.
Pikrotoxin, physiologische Wrkg. (Kossa) 1099.
Pilokarpin, Einw. auf d. Organismus (Curci) 659.
Pilz-cellulose (Winterstein) 756.
— vergiftung (Inoko) 330.
Pilze, Vork. v. Cellulose (Dreyfuſs) 941.
Pimelinsäure, Ringketone (Mager) 422.
Pinakolin (Herschmann) 196.
Pinakon d. Methyläthylketons, Einw. von Schwefels. (Herschmann) 196.
Pinastrinsäure (Kobert) 538.
Pinguicula (Goebel u. Loew) 1065.
Pinit v. Saint-Pardoux (Gonnard) 1024.
Pinol (Wallach) 1058.
— glykol (Wallach) 1058.
— hydrat (Wallach) 1058.
Pinylamin (Wallach) 1059.
Pipekolin (Ladenburg) 57.
Piperazin, Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 128*. 856*. — Nachw. im Harn (Biesenthal) 624.
Piperazine (Stöhr) 76; (Wolff) 819.
Piperazindisulfoderivate, aromatische, Darst. (Chem. Fabrik auf Aktien) 855*.
Piperidin (Angeli) 573.
— acetobrenzkatechin (Dzierzgowski) 862.
— basen d. β-Reihe (Stöhr) 452. — sauerstoffhaltige (Ladenburg) 51.
Piperidyltetrahydronaphtylalkin (Bamberger u. Lodter) 449.
Piperonal (Wegscheider) 570.
Piperonylsäure (Ciamician u. Silber) 940.
Pix liquida, als Desinfektionsmittel (Spehr) 875. 952.
Plagioklas (Becke) 1028. — Zonarstruktur (Herz) 727.
Plastin (Zacharias) 461.
Platin, Einw. v. Silicium (Warren) 256. — neuere Vork. u. Zukunft (Donald) 387.
— metalle, Einw. v. gasförmigem HCl u. O (Dudley) 749.
Plattensäulen (Lunge) 171.
Pökelfleisch, Veränderung beim Kochen (Nothwang) 871.
Polarimetrische Beobachtungen (Le Bel) 708.
Polarisation, elektromotorische Kräfte (Le Blanc) 1046.
Polarisations-apparate, vergrößerte Skala (Frič, J. u. J.) 785.
— ebene, elektromagnetische Drehung (Schönrock) 465.
Polianit (Gorgeu) 388.
Polyanhydride (Flawitzky) 902.
Polyazofarbstoffe, Darst. aus Amidonaphtoldisulfos. (Cassella & Co.) 989*.
Polyisoeugenol, Darst. (v. Heyden Nachf.) 855*.
Polymerie (Friedel) 23.
Polymorphie (Friedel) 23.
Polysalicylid (Aktienges. f. Anilinfabrikation) 508*.
Ponceau (Reverdin) 550.
Portlandcement, Prüfung (Stillman) 626.
Positivverfahren mit Chromaten (Liesegang) 181.
Potosi-Silberdistrikt (Wendt) 726.
Präglobulin (Kossel) 878.
Präparatenkunde, chem. (Erdmann und Bender) [403].
Preservesalz (Polenske) 492.
Presse (Witt) 517.
Preßhefe (Maljean) 988.
Promethium (Hengst) 703*.
Propansulfosäurephenylester (Schall) 861.
Propennitril (Moureau) 258.
Propenoid (Moureau) 257.

Propenoylsäure (Moureau) 65.
Propionsäureamylester (Kondakoff) 1082.
Propionyl-äpfelsäureanhydrid (Guye) 24.
— amidoacetophenon (Bischler u. Howell) 368.
— menthylamin (Wallach u. Kuthe) 719.
Propiopiperon (Ciamician u. Silber) 940.
Propoxytoluolsulfonamid (Metcalf) 203.
Propyl-allyläther (Lippert) 472.
— benzol (Genvresse) 37. 38; (Brochet u. le Boulenger) 429.
— cymylketon (Claus) 42.
— methylenamin (Henry) 644.
— pyridin (Étard) 373.
— toluol (Genvresse) 37.
— toluole (Genvresse) 38.
Propyliden-essigsäure (Fittig) 797; (Zincke u. Küster) 806; (Menozzi u. Pantoli) 1051.
Protalbumose (Sabanejeff) 212.
Protamin (Balke) 67.
Proteïnsubstanzen, nicht organisierte, aktive (Bokorny) 656. — in d. lichtbrechenden Medien d. Auges (Mörner) 219. 942. — d. Weizensamens (Osborne u. Vorhees) 587.
Proteosomen (Bokorny) 656.
Prothrombin (Kossel) 377.
Protokatechualdehyd, Überführung in Piperonal (Wegscheider) 570.
Protoplasma, lebendes (Wendt) 756.
Pseudo-chinin (Skraup) 689.
— cinchonin (Hesse) 487; (Lippmann und Fleifsner) 586.
— codeïn (Göhlich) 84.
— cumol, Halogenderivate (Töhl und Müller) 68.
— ionon (Tiemann u. Krüger) 1090.
— narceïn (Freund und Frankforter) 276. 925. 926.
— nichin (Skraup) 688.
— saccharin (Jesurun) 863.
Ptomain, neues (Griffiths) 602.
Ptomaine im Harn bei Ekzem (Griffiths) 102.
Pulegonoxim (Wallach u. Tuttle) 1060.
Pulvinsäure (Kobert) 535.
Purpureokobaltbromid (Werner u. Miolati) 912.
Purpuroxanthincarbonsäure (Perkin und Hummel) 1062.
Puzzolancemente (Erdmenger) 954.
Pyrazin (Stöhr) 76. 452; (Wolff) 819. — Derivv. (Mason) 751. — Synthese (Wolff) 451.
— dicarbonsäure (Stöhr) 79.
— monocarbonsäure (Stöhr) 79.
— tricarbonsäure (Stöhr) 79.
Pyrazol-derivate, neue Synthese (Bischler) 426.
— reihe, Säuren (Balbiano u. Severini) 66.
— verbindungen (Balbiano und Marchetti) 197.
Pyrazolon, Abkömmlinge (v. Rothenburg) 801. — aus Acetylendicarbonsäureester (von Rothenburg) 365. — aus Propiolsäureester (v. Rothenburg) 365.
Pyridazolon, Derivv. (v. Rothenburg) 819.
Pyridylglycerincarbonsäure (Rosenheim u. Tafel) 372.
Pyridin (Looft) 428. — Amido- u. Nitroderivv. (Marckwald) 819.
— acetobrenzkatechin (Dzierzgowski) 862.
— basen, Messeler (Einborn und Gilbody) 871. — sauerstoffhaltige (Ladenburg) 51.
— derivate, Bildg. aus ungesättigten Säuren (Ruhemann) 51. — Verh. im tierischen Stoffwechsel (Cohn) 543.
Pyridinursäure (Cohn) 543.
Pyrimidine, sauerstofffreie (Pinner) 811.
Pyrit, Konst. (Loczka) 387.
Pyrolusit (Gorgeu) 388.
Pyronin (Reverdin) 550.
Pyrophanit (Hamberg) 839.
Pyrophosphorsäure, Flüchtigkeit (Watson) 993. — mafsanalytische Best. (Favrel) 289.
Pyrosulfochromsäurehydrat (Recoura) 414.
Pyroxyltoluylamid (Salomon) 263.
Pyroxen, natriumreicher (Penfield) 977.
— familie (Wülfing) 724.
Pyroxylin (Field) 502.
Pyrrole, basische Eigenschaften (Ciamician u. Zanetti) 425.
Pyrrolstickstoffatom (Bamberger) 802.

Quarz, lamellare Struktur (Judd) 236.
Quecksilber, abnorme, elektromotorische Kräfte (Brandenburg) 133. — elektrolytische Trennung vom Blei (Smith und Moyer) 336. — Einw. v. Silicium (Warren) 256. — mafsanalytische Best. (Laborde) 156. — Nachw. im Harn (Bondzynski) 156. — Pharmakologie (Dreser) 1098. — Trennung v. d. Metallen der 5. und 6. Gruppe (Cushman) 775; v. Wismut auf elektrolytischem Wege (Smith u. Moyer) 156. 395.
— chlorür, Einw. auf Silberchlorid (Antony u. Turi) 1049.
— gallate (Brousse u. Gay) 532.
— jodid, Sublimation (Wyrouboff) 23.
— oxycyanid (Buchner) 749.
— oxyd (Patein) 1068.
— salicylate (Lajoux u. Grandval) 433.
— thermometer bis 550° (Mahlke) 513; (v. Recklinghausen) 313.
Quellwasser, Bleiaufnahme (Proskauer) 227
Quintupelpunkte, kryohydratische (Meyerhoffer) 139.

Raffinationsverfahren, Soxhlet's neues (v. Lippmann) 629.
Rapinsäure (Ponzio) 1085.
Reagenzien, chem., Prüfung auf Reinheit (Krauch) [505]. — organ. (Seelig) [504].

Reaktionen, Bedingungen (Armstrong) 135. — Einfl. v. Feuchtigkeit (Baker) 137. — Abhängigkeit v. d. Ggw. d. W. (Otto) 792. — durch Druck hervorgerufene (Lea) 905. — organ. (Seelig) [504].
Realgar (Grattarola) 723.
Reben, Chlorose (Castel) 618.
Reblaus, Bekämpfung (Moritz) 604.
Rechts-licareol (Barbier) 373.
— weinsäure, Diffusionsgeschwindigkeit (Marchlewski) 25.
Reduktionsprozeſs, in den tierischen Geweben (Cohn) 542.
Refraktometer (Pulfrich) [401].
Refraktometrische Unterss. (Eijkman) 900.
Regenerativgasofen (Bigot) 553.
Regenfall (Gilbert) 116.
Reinkultivierung auf flüss. Nährmedien (Holten) 283.
Reinzuchthefe (Cluss) 1009.
Reis, Analysen (Kellner u. Nagaoka) 93.
Reisigfutterstoffe, Verdaulichkeit (Günther, Heinemann, Lindsay u. Lehmann) 125.
Reisöl (Smetham) 599.
Relatorio annual do Instituto Agronomico do Estado de São Paulo (Dafert) [503].
Resorcin-benzeïn (Cohn) 807.
- cinnamyleïn (Cohn) 807.
— phenylaceteïn (Cohn) 807.
Respiratorischer Gaswechsel bei Anämie (Bohland) 601.
Rhabarberwurzel aus Bessarabien (Mörbitz) 234.
Rhamnose, Gärung (Tate) 1006.
Rhodan, Nachw. u. Best. (Offermann) 546.
— salze, Lichtempfindlichkeit (Liesegang) 305.
— wasserstoff, Best. (Jumeau) 148.
Rhodiumbasen, Konst. (Jörgensen) 996.
Rhodonitkrystalle, Habitusveränderung (Hamberg) 839.
Ricinussamen, Keimung (du Sablou) 1064.
Ring-keton (Wislicenus) 321.
— systeme, Konst. (Marckwald) 33.
Roh-anthracen, Reinigung (Farbenfabriken) 512*.
— anthrachinon, Reinigung (Farbenfabriken) 512*.
— eisen, Best. des P (Spüller u. Kalman) 982.
— kresol, antiseptische Wrkg. (Marpmann) 873.
Rohrzucker, Best. nach Meissl (Jais) 893. — Nachw. und Inversion im Weine (Ossowsky) 1106.
Rosanilinchlorhydrat als Reagens (Griggi) 1033.
Rosen-boden (Bauer) 878.
— öl, bulgarisches (Markownikoff und Reformatsky) 973.
Roseokobaltbromid (Werner u. Miolati) 912.
Rotation, elektromagnetische (Humburg) 1042.
Rotationsvermögen, Einfl. organ. Lösungsmittel (Freundler) 1076. — optisches (Hädrich) 1042. — Siehe: Drehungsvermögen.
Rotbuche, Wanderung der organ. u. anorgan. Bestandteile (Pässler) 652.
Rottlerin (Perkin) 590.
Rowlandit (Hidden u. Hillebrand) 834.
Rubeanwasserstoff (Pinkus) 48.
Ruberythrinsäure (Perkin und Hummel) 1064.
Rubia sikkimensis, Farbstoffe (Perkin und Hummel) 1062.
Rubiadin (Schunck und Marchlewski) 280. — Konst. (Marchlewski) 280. 650.
Rubichlorsäure (Perkin u. Hummel) 1064.
Rubidium, Doppelhaloide (Wheeler) 1080. — Doppelhaloide v. Antimon (Wheeler) 964. — Doppelhaloide mit Arsen (Wheeler) 560.
— bleihaloide (Wells) 23.
— borat (Reischke) 355.
— chloridbleitetrachlorid (Wells) 524.
— salze, Reindarst. (Muthmann) 13. 254 — Krystallform (Tutton) 1077.
— verbindungen, reine (Wells) 546.
Rüböl, Zus. (Ponzio) 1085.
Rührapparat (Textor) 337.
Rührwerk (Witt) 517.
Rutil, künstl. Darst. (Michel) 1024.

Saccharin (Fahlberg, List & Co.) [404]. — Einw. v. PCl_5 (Jesurun) 862; (Fahlberg) 864. — Nachw. (Lindeman und Motteu) 295; im Bier (Gantter) 157; (Späth) 987; in Ggw. v. Salicylsäure (Hairs) 987.
Sämereienschwindel (de Nansouty) 872.
Säure, freie, Best. in Lsgg. v. Oxydsalzen d. Schwermetalle (Hoffmann) 733.
Säuren, anorgan., komplexe (Kehrmann) 23. — einbasiche, Kondensationsprodd. mit Resorcin (Cohn) 807. 1089. — komplexe (Kehrmann) 644. — organ., Reinigung (Hofmann) 64*; Verh. bei höherer Temperatur (Engler und Löw) 260. — ungesättigte, Konst. (Fittig) 797.
Säure-amide, Einwirk. auf Benzaldehyd (Bülow) 808.
— cyanide, dimolekulare (Bouveault) 424.
— farbstoff d. Malachitgrünreihe (Farbwerke) 781*
— farbstoffe der Triphenylmethanreihe, violette (Farbenfabriken) 744*.
— Solidblau (Reverdin) 550.
Safran, Fälschung (Oertl) 949.
Saframine (Fischer u. Hepp) 437.
Safrol (Angeli) 48.
Salacetol (Bourget) 614. — Unters. (Eckenroth u. Kock) 988.
Salicylaldoxim (Beckmann) 1092.
Salicylid (Aktienges. f. Anilinfabrikation 508*.

Salicylidchloroform, Darst. (Aktienges. für Anilinfabr.) 639*.
Salicylsäure, Best. im Salacetol (Eckenroth u. Kock; Helbing u. Passmore) 891. — Einw. von Jod (Carswell) 1052. — Nachw. (Lindeman und Motteu) 295. — Phenylnaphtylester (Eckenroth u. Wolf) 275.
— acetylamidophenylester, Darst. (Farbenfabriken) 600*.
Salicyluramidocrotonsäureester (Biginelli) 72.
Salipyrin (Lohmann; Riedel; Liebreich) 238.
Salit v. Sala (Hovey) 241.
Salol, Derivv. (Eckenroth) 951.
Salole, Darst. (v. Nencki u. v. Heyden, Nachf.) 128*. — substituierte (v. Heyden, Nachf.) 856*.
Salpetersäure, Best. (Roberts) 733; in Düngemitteln (Kickx) 595. — Darst. (Vogt und Wichmann) 508*. — jodometrische Best. (Gruener) 595. — Prüfung auf Jods. (Pieszczeck) 337; (Looff) 393. — Reduktion durch Ferrosalze (Roberts) 559.
Salpetersaure Salze, Einfl. auf d. Entwickelung d. landwirtschaftlichen Kulturgewächse (Pitsch) 122.
Salpeterstickstoff, Best. in salpeterhaltigen Düngemitteln (Kickx) 595.
Salpetrige Säure, Best. (Roberts) 733. — Existenzfähigkeit in wss. Lsg. (Marchlewski) 746.
Salze, unlösliche, Löslichkeit (Holleman) 521. 676.
Salzlösungen (Charpy) 139. — labile Gleichgewichtszustände (Blümcke) 189. — Siedepunkte (Richmond) 138.
Salzsäure, Best. im Mageninhalt (Strauss) 379; (v. Noorden; Ewald) 393. — freie, Best. im Magensaft (Bondzyński) 144. — selenhaltige (Gerock) 253.
Samarium, Einheitlichkeit (Demarçay) 355.
Samen, keimende (Bogdanoff) 376.
Sandstein v. Nottingham (Clowes) 981.
Santonige Säure (Andreocci) 214. 280. — Säure, Konst. (Cannizzaro) 973.
Santonin (Klein) 59. 1095. — Einw. des Phosphorpentachlorids (Klein) 59. — isomeres (Andreocci) 59. 214. — neues Isomeres (Andreocci) 280. — Reduktion (Andreocci) 213.
Saprol (Scheurlen) 869; (Keiler) 876.
Sarracenia (Goebel u. Loew) 1065.
Sauerstoff, Best. des in W. gelösten (Van Deventer u. Jürgens) 546; (Romijin) 623. 733. — Darst. (Tonneau) 641; (Chapman) 958*. — Einfl. d. stillen Entladung (Mac Leod, Shenstone, Ramsay und Cundall) 907. — Erzeugung nach Tessié du Motay (Webb jun. u. Rayner) 640*. — Fabrikation aus Calciumplumbat (Kassner) 741. — Gewinnung aus der Luft (Parkinson) 702*. — komprimierter, Einw. auf Warmblüter (Phillippon) 97. — Ursprung in d. Atmosphäre (Phipson) 412.
Schafmilch (Schepperd) 386
Scharfenberger Typus (Zinkeisen) 727.
Scheelit (Williams) 831.
Schellack, Lösungsmittel (Read jun.) 406*.
Schiefs-baumwolle, Zus. (Munroe) 306.
— pulver, moderne, Zus. (Munroe) 306.
Schimmelpilze, Vork. v. Cellulose (Dreyfuss) 941.
Schlacken, Best. d. Phosphors. (Macfarlane u. Wilson) 146.
Schleimsäurereihe, Isomerin (Skraup) 680.
Schmelzpunkte, Abhängigkeit vom Druck (de Visser) 677. — Best. (Haase) 6. (Hesse) 687. — anorgan. Salze (Meyer u. Riddle) 1079.
Schmetterlingsblütler als Stickstoffsammler (Mayer) 618.
Schmieröl, Nachw. (Engler u. Singer) 300.
Schneekrystalle (Nordenskjöld) 1025.
Schnellessigfabrikation (Lafar) 282.
Schönit (Van der Heide) 1049.
Schriftverfälschung (Bettink u. Embden) 549.
Schüttelmaschine für die Phosphorbest. (Wdowiszewski) 142.
Schulzimmer, Helligkeit (Erismann) 662.
Schwefel, Best. (M.) 623; in regenerierter Gasreinigungsmasse (Meyer) 733; in Stahl, Gufseisen etc. (Hooper) 1032. — Bestimmungsmethoden (Marchlewski) 493. — Entfernung aus d. Eisen (Stead) 341.
— kies (Winkler) 620.
— kohlenstoff, Dampf (Battelli) 137. — Einw. v. Königsw. (Schlagdenhauffen u. Bloch) 794.
— säure, Fabrikation (Lunge) [402]. — Fehlerquelle beim Eindampfen (Johnson) 1048. — Konzentration (Gerber) 172; durch elektrische Wärme (Bucherer) 1112. — Molekulargewicht (Bredig) 908.
— wasserstoff, Absorption durch Kadmiumchlorid (Crobaugh) 337.
— — apparat (Goyder) 131; (de Koninck) 545. 1041; (Meyer) 789; (Gallenkamp) 897; (Hergt) 1074.
Schweflige Säure, Schädlichkeit (Lehmann) 871.
Schweinefett, Nachw. v. Baumwollsamenö. (Gantter) 170. — Unters. (Neufeld) 778.
Schwemmziegel, Rheinische (Nufsbaum) 605.
Scoparin (Goldschmiedt u. v. Hemmelmayr) 213.
Scopolaminum hydrobromicum (Illig) 764; (Raehlmann) 947.
Scopolinplatinsalz, Krystallform (Ladenburg) 688.
Seide, Selbstentzündung (Hanausek) 184. — Trennung v. Baumwolle u. Wolle (Richardson) 211.
Seidenraupe, Funktion des Glykogens während d. Metamorphose (Bataillon u.

Couvreur) 100. — kalksüchtige (Verson) 307.
Seife, Nachw. in Backwaren (Herlant) 895.
Seifen, Best. v. Harz (Lewkowitsch) 340.
Sekrete (Tschirch) 615. — Untersuchungen (Tschirch) 333.
Sekundär-batterien, Elektroden (Carassino) 958*. — Verbesserungen (Kirkpatrick-Picard u. Thame) 958*.
— butylmalonsäure (Kulisch) 1085.
Selbstentzündung (Häpke) 396.
Selen (Muthmann u. Schäfer) 9. — Wrkg. auf d Organismus (Czapek u. Weil) 1098.
— wasserstoff, Absorption durch Selen (Pèlabon) 189.
Selenige Säure (Muthmann u. Schäfer) 9. — Verbb. mit Molybdaten (Péchard) 421.
Serpentintuffe, eocäne, v. Emilia (Pantanelli) 840.
Serumalexine (Buchner) 544. 660.
Sesamöl, Nachw. in Ölgemischen (Villavecchia u. Fabris) 777.
Shap-Granit (Harker u. Marr) 841.
Siambenzoë (Lüdy) 333. 615.
Siaresinotannol (Lüdy) 333.
Siede-apparat, Beckmann'scher (Schall) 903.
— methode v. Beckmann (Baroni) 1045.
— punkte homologer Verbb. (Walker) 251. — v. Legg. (Pařízek u. Šule) 186.
Silber, Einw. v. Silicium (Warren) 256. — elektrolytische Trennung v. Blei (Smith u. Moyer) 336. — Formiat (Maumené) 421. — Trennung v. Blei (Jannasch) 295.
— chlorid, Einw. v. Quecksilberchlorür (Antony u. Turi) 1049.
— cyanid, gelatinöses (Frankel) 965.
— distrikt v. Potosi (Wendt) 726.
— erze, zinkhaltige, Behandlung (Penrose) 702*.
— formiat (Maumené) 421.
— kadmiumbekleidung metallener Gegenstände (London, Metallurgical Comp. Lim. u. Cowper-Coles) 127*.
— sulfophosphat (Glatzel) 350.
Silicium, Best. im Carborundum (Mühlhäuser) 985. — Einw. des elektrischen Bogens (Moissan) 908.
— carbid (Mühlhäuser) 933. — Analyse (Mühlhäuser) 984. — Darst. u. Eigenschaften (Moissan) 909.
Silikate, künstl. (Borntträger) 254.
Soda, Darst. (Raynaud) 173. — Industrie (Lunge) [402].
Sodalithsyenit aus Montana (Lindgren u. Melville) 843.
Solid-Blau B. (Reverdin) 1115.
Somatose (Goldmann) 1066.
Sonnentau (Goebel u. Loew) 1065.
Sparteïn (Soldaini) 277.
Speicksteingruben v. Göpfersgrün (v. Sandberger) 838.
Spektralanalyse mit d. Leuchtgassauerstoffflamme (Vogel) 772.
Spektren v. Flammen (Hartley) 249.
Spermacetöl, Analyse (de Bruyn) 1038.
Spermin, Wrkg. (Poehl) 975; im Organismus (Poehl) 1099.
Spessartin, canadischer (Harrington) 724.
Spiköl (Bouchardat) 456.
Spiritusgebläselampe, selbstthätige (Lehmbeck u. Mecke) 1074.
Sprengstoffe (Biltz) 502.
Spüljauche, Reinigung durch Elektrizität (Roechling) 106.
Stärke, Best. (v. Raumer) 607. — Einw. d. Diastase (Dott) 825. — Fixierung v. Jod (Rouvier) 530. 935.
— körner, Bau (Bütschli) 529.
Stahl, Analyse (Parry u. Morgan) 155. 292. — Best. d. C (Petterson u. Smith) 149. 496; (Lorenz) 290. 337. 394. 1105; (de Koninck) 734; d. Phosphors (Wdowiszewski) 142; (Macfarlane und Wilson) 145; (Carnot) 147; (Spüller u. Kalman) 982; d. S (Hooper) 1032. — chem. Unters. (Schneider) 623. — Fabrikation (Twynam) 127*. — gasvolumetrische Best. d. C (Lunge) 496. — Zus. und physikalischer Charakter (Webster) 628.
— flüsse, Entschwefelung (Knoertzer) 628.
— quelle zu Bad Tönnisstein (Thörner) 886.
Stalldünger, Konservierungsmittel (Immendorff) 115.
Stallmistpflege (Vogel) 383.
Stannosulfophosphat (Glatzel) 350.
Stearinsäure, Ester mit Guajakol (v. Heyden, Nachf.) 784*.
Steine, künstl., Darst. (Schrödl) 1016*.
Steinkohle, Best. d. Brennwertes (Fischer) 1012. — sibirische (Alexejeff) 1103. — vanadiumhaltige (Mourlot) 1102.
Steinkohlen d. Erde (Büttgenbach) 389. — Persiens (Stahl) 1117. — Selbstentzündung (Häpke) 396.
— gas, Verbrennungswärme und Leuchtkraft (Aguitton) 501. — Siehe: Leuchtgas.
Stephanit v. Sarrabus, Krystallformen (Artini) 723.
Stereo-chemie (Molinari) 559.
— isomerie bei Derivv. Benzhydroxams. (Werner) 367.
Sterilisationsapparat (Roth) 490.
Sterilisierung, Gefäfsverschluſs (Pannwitz) 284.
Stibiotantalit (Goyder) 723.
Stickoxydul, Siedepunkt (Ramsay und Shields) 318.
Stickstoff, Assimilierbarkeit (Pichard) 461. — Ausscheidung der Diabetiker (Leo) 603. — Best. im Leuchtgase (Lang) 773; in Nitraten (Wedemeyer; Schenke) 288. — Darst. (Chapman) 958*. — Fixierung durch Mikroben (Warington; Berthelot) 1007. — flüssig. Brechungsindex (Liveing u. Dewar) 907. — gasförmiger, Assimilation durch Mikroben (Winogradsky) 283.

Stickstoff-benzylbenzaldoxim (Beckmann) 817.
— eisen (Fowler) 911.
— frage (Liebscher) 94.
— halogenverbindungen, Derivv. (Lengfeld u. Stieglitz) 567.
— kohlenstoffringe (Busch) 578.
— magnesium (Smits) 910.
— oxyd, Struktur (Potilitzin) 190.
— wasserstoffsäure (Michel) 935. — neue Synthese (Curtius) 201. — Silbersalz (Angeli) 559.
Stilben (Angeli) 48.
Stoffwechsel im Fieber (May) 948. — bei Gichtkranken (v. Noorden u. Vogel) 99. — d. Kaninchen bei akuter Quecksilbervergiftung (Schroeder) 1097. — b. Säureintoxikation (Choostek) 330. — d. Tropenbewohner (Eykman) 659.
— versuche an meinen Kindern (Camerer) 593. — an einem Mädchen (Camerer) 222.
Strahlen, Intensitätsbest. (Teclu) 133.
Strontium-bromid, Anhäufung im Organismus (Féré, Herbert u. Peyrot) 97.
— nitrat, sanduhrförmig gebaute Krystalle (Pelikan) 239.
Styrol, Verbb. mit HCl u. HBr (Schramm) 369.
Styryl-amin (Posner) 435.
— phenylthioharnstoff (Posner) 436.
— phtalaminsäure (Posner) 436.
— phtalimid (Posner) 435.
Sublimatverbandstoffe (Voswinkel) 231.
Substitution in d. aliphatischen Reihe (Herzfelder) 194.
Suberinsäure (Markownikow) 860.
Suberylalkohol (Markownikow) 859.
Suberol (Markownikow) 859.
Suberon (Markownikow) 859. — Konst. (Mayer) 422.
Suberoxim (Markownikow) 859.
Suberylamin (Markownikow) 859.
Succinylbernsteinsäureester, Derivv. (Kischner) 478.
Succinyloureïdopropionsäure (Lengfeld u. Stieglitz) 567.
Sucrol (Wender) 695.
Süfsweine, polarimetrische Unters. (Bornträger) 1033.
Sulfanilsäure-azobrenzkatechin (Witt u. Mayer) 89.
— azohydrochinon (Witt u. Johnson) 431.
Sulfurethane, aromatische, Oxydationsprodd. (Jacobson u. Klein) 1005.
Sulfinsäurelaktone (Baumann u. Walter) 27.
Sulfit-cellulosefabrikation (Lehmann) 871.
— verfahren (Harpf) 508.
Sulfo-benzoësäure, Darst. (Farbwerke) 408*.
— camphylsäure (Perkin jun.) 50; (Königs u. Hoerlin) 797.
— harnstoffbase (Sell u. Easterfield) 1088.
— isopropylbernsteinsäure (Königs u. Hoerlin) 797.
Sulfo-phosphate, normale (Glatzel) 348.
— pimelinsäure (Königs u. Hoerlin) 797.
Sulfon-cyanin (Reverdin) 550.
— sulfinsäuren (Baumann u. Walter) 27.
Sulfone, verseifbare (Baumann u. Walter) 27.
Sumatrabenzoë (Lüdy) 615
Super-oxyde, Einw. v. Ammoniakgas (Melsens u. Grandmougin) 1080.
— phosphat, Anw. (Joffre) 114.
— phosphate (Stoklasa) 876. — Industrie (Lindet) 114. — Unters. (Märcker) 14.
Suspensionen (Bodländer) 905.
Syenite, Kontakthöfe im Schiefergebirge d. Elbthalgebirges (Beck) 730.
Synanthrin (Tanret) 427.
Synthesen, chem., allgemeine Methode (Pictet) 137. — mit Chlorzink (Kachkow) 857. 1082.
System, natürl., d. Elemente (Meyer) 52.

Tabak (Kissling) [403]. — Analyse (Todrödi) 164. — Best. d. Nikotins (Kissling) 987.
Tagetesblüten (Hesse) 614.
Tamacoaré (Pfaff) 616.
Tannen-öl, canadisches (Bertram u. Walbaum) 85.
— zapfenöl (Bertram u. Walbaum) 85.
Tannin, reines, Darst. u. Best. (Sisley) 92.
Tapetenpapiere (Forster) 694.
Taririsäure (Grützner) 319.
Tartarylhydrazin (v. Rothenburg) 802.
Taubendünger (v. Knieriem) 114.
Teer, als Desinfektionsmittel (Spohr) 52. 952. — zu Desinfektionszwecken (Dunlewsky) 605.
Tellur, Vork. u. Gewinnung (Pfiwoznik) [1120].
Tellurige Säure, physiolog. Wrkg. (Bokorny) 1097.
Temperatur d. Flammen, Best. (Blake) 55.
— kritische (Altschul) 186.
Teraconsäure, neue Synthese (Stobbe) 97.
Terbinerde (Hofmann u. Krüss) 14.
Terpenderivate, optisches Drehungsvermögen (Binz) 261.
Terpene (Marsh u. Gardner) 208; (Wallach) 444. 717. 1056. 1060.
Terpenreihe, Ortsbest. (Baeyer) 864. 1081.
Terpenylsäure (Wallach) 1058. — Konst. (Schryver) 755.
Terpentin, Oxydationsprodd. (Schryver) 755.
Terpentine (Dieterich) 1085.
Terpineol (Baeyer) 1093.
— Oxydation (Wallach) 444. 1057.
— nitrolanilid (Wallach) 1058.
— nitrolpiperidid (Wallach) 1058.
Tertiärbutylphenol, Derivv. (Jedlicka) 581.
Tetanusbacillus, toxische Substanz (Courmont) 827; (Brieger & Cohn) 833.
Tetra-cetyläthan (Mulliken) 563. — symmetr. (Zanetti) 568.

-acetylschleimsäurediäthylester
kraup) 680.
hyl-benzodiuramidodiäpfelsäureester
iginelli) 73.
- methylendiamin (Henry) 644.
- phloroglucin, Konst. (Herzig u Zeisel)
9.
lkyldiamidodiphenylmethane, Sulfoss.,
arst. (Farbenfabriken) 991*.
zofarbstoffe, Erzeugung auf d. Faser
'arbenfabriken) 510*.
rom-dihydrooxylbenzaldehyd (Farb-
erke) 551*.
— formalazin (Thiele) 1087.
chlorbrombutencarbonsäure (Zincke u.
üster) 806.
hydro-carvon (Wallach) 1058.
— carvylamin (Wallach) 1059.
— chinazolin (Busch) 583.
— naphtylenoxyd (Bamberger u. Lodter)
49.
— toluylsäure (Einhorn u. Willstätter)
50.
jodäthylen (Maquenne) 713.
methyl-äthylen (Kondakoff) 1082.
— bernsteinsäure (Bischoff u. Walden)
361.
— diamidoazoxybenzol (Pinnow und
Pistor) 200.
— hexandiol (Tissier) 358.
— iretol (de Laire u. Tiemann) 822.
— methylendiamin (Henry) 644.
— oxeton (Ström) 680.
— oxetoncarbonsäure (Ström) 680.
methylen-carbonsäure (Perkin jun.) 916.
— dicarbonsäure (Perkin jun.) 916.
— tetracarbonsäure (Perkin jun.) 916.
methylolmethan (Rave u. Tollens) 527.
nitro-dibutylphenyläthylendiamin (Jed-
licka) 684.
— diphenyläthylendiamin (Jedlicka) 684.
— resorcinphenylaceteïn (Cohn) 807.
oxy-anthrachinolinchinon (Gräbe und
Philips) 483.
— methylbenzol (Hesse) 687.
phenyl-äthan (Biltz) 804.
— piazin (Mason u. Dryfoos) 752.
— pyrazin (Bülow) 808.
propylmethylendiamin (Henry) 644.
Thallosulfophosphat (Glatzel) 350.
Thamnolsäure (Zopf) 54.
Thee, Einfl. auf d. Verdauung (Schultz-
Schultzenstein) 544. — erschöpfter oder
gebrauchter, Erkennung (Hanausek) 625.
Thenarditkrystalle v. Borax See (Ayres)
726.
Theobromin (Balke) 67. — chem. Charak-
teristik (Hilger) 695. — Fällung (Krüger)
986.
— lithium-Lithium salicylicum Merck.
(Gram) 947.
Theorie d. chem. Formen (Flawitzky) 409.
Thermometerfüllung, neue (Aubry) 674.
Thermostat für Temperaturen zwischen 50
u. 300 Grad (Mahlke) 129.
Thiazoline (Salomon) 263.
Thio-aldehyde (Baumann) 798.
— chinazoline (Busch) 581.
— harnstoff (Gattermann) 434. — Einw.
auf einige Haloidderivv. v. Fettss. (Dixon)
33. — als Fixiermittel (Conrad) 1035.
— hydantoin (Dixon) 33.
— phosgen, polymeres (Carrara) 199. 569.
— salicylsäure, Darst. (Farbwerke) 408*.
— sinamin als Fixiermittel (Liesegang;
Conrad) 1035.
— tetrahydrochinazoline (Busch) 583.
Thioninfarbstoffe, naphtalinhaltige, Darst.
(Cassella & Co.) 248*.
Thionyl-allylphenylhydrazon (Michaelis u.
Luxembourg) 918.
— amine ungesättigter Basen (Michaelis
u. Jacobi) 814.
— benzhydrylamin (Michaelis) 815.
— benzylhydroxylamin (Michaelis und
Schröter) 813. 814.
— chlorid, Einw. auf Benzylamin (Michae-
lis) 814.
— phenyl-äthylamin (Michaelis) 814.
— — hydrazon (Michaelis u. Schröter) 814.
— — propylamin (Michaelis u. Jacobi) 814.
— tolubenzylamine (Michaelis) 814.
Thiurete (Farbenfabriken) 550*.
Thon-erde, kieselsäurefreie, Gewinnung
(Kunheim & Co.) 247. — krystallinische,
Darst. (Morris) 509*.
— filter (Pukall) 62.
Thorerde, Darst. (Troost) 356.
Thorit (Troost) 356.
Thorium, Darst. (Troost) 191. — Schwefel-
verbb. (Krüss u. Volk) 747.
Thrane, Fettss. (Fahrion) 26.
Thrombin (Kossel) 377.
Thujaketon (Wallach) 445.
Thujaöl (Wallach) 447.
Thujon, neue Derivv. (Wallach) 445.
— oxim, Umwandlung (Wallach u. Tuttle)
1060.
Thymol, Einw. v. Jod (Carswell) 1051.
Ticonin (Pinner) 277; (Étard) 372.
Tiercellulose (Winterstein) 218.
Tiglinsäure (Klimenko u. Bandalin) 490.
Titan, Darst. (Sternberg u. Deutsch) 640*.
— spez. Gew. (Hofmann) 24.
— cyannitrid, Vork. in Ferromangan
(Hogg) 914.
— säure, Verb. m. Oxals. (Péchard) 357.
— Verh. gegen Phosphorsalz vor dem
Lötrohr (Brauns) 888.
Titerstellung v. Säuren mittels Natrium-
metall (Neitzel) 493.
Tolazon (Meyer jun.) 918.
Tolidinazohydrochinon (Witt u. Johnson)
431.
Toluidacetobrenzkatechin (Dzierzgowski)
862.

Toluide in zwei Modifikationen (Bischoff u. Walden) 264.
Toluidin-azobrenzkatechin (Witt u. Mayer) 39.
— azohydrochinon (Witt. u. Johnson) 431.
— sulfosäuren, alkylierte (Schmidt) 478.
Toluol, Reinigung (Friswell) 365.
— azocyanessigsäther (Krückeberg) 68.
— azonaphtol (Meldola, Hawkins und Burls) 265.
— dicarbonsäure (Gräbe u. Bossel) 450.
— moschus, Krystallform (Beckenkamp) 1001.
— sulfonamid (Metcalf) 203.
— sulfosäure (Gesellsch. f. chem. Industrie) 552*.
Toluylsäuren, hydrierte (Einhorn u. Willstätter) 750. — jodierte und jodisierte (Klöppel) 432.
Toluylen-diamin-carbonsäure, Derivv. (Marckwald) 36.
— — sulfosäure, Derivv. (Marckwald) 35.
— succinyldiimid (Anderlini) 201.
Tolyl-akrylamid (Moureau) 258.
— dimethyl-chinolylthioharnstoff (Marckwald) 36.
— — pyrimidin (Pinner) 812.
— hydrazin (Michaelis) 918.
— ketotetrahydrochinazolin (Busch) 583.
— phenylpyrazolcarbonsäure (Bischler) 426.
— penthiazolin (Pinkus) 47.
— piperazon (Michaelis) 918.
Tolypyrin (Lohmann; Riedel; Liebreich) 233.
Tolysal (Lohmann; Riedel; Liebreich) 233.
Tomaten, Färbung mit Eosin (Mac Elroy und Bigelow) 613.
Tonalit der Rieserferner (Becke) 1027.
Tonen (Liesegang) 636. 1035.
Tonverfahren für Platindrucke mittels Uran (Stieglitz) 305.
Topas im Fichtelgebirge (Oebbeke) 1023.
Topinambur, alkoh. Gärung (Lévy) 281. — Kohlehydrate (Tanret) 427.
Torf, Best. d. Brennwertes (Fischer) 1012.
— moore (Tacke) 120.
— mull, Einw. auf d. Abtötung d. Cholerabakterien (Stutzer und Burri) 767.
Torsionsviskosimeter (Doolittle) 516.
Totenstarre (Heffter) 378.
Toxalbumine (Buchner) 544. 660.
Trachytvorkommnisse aus Tunnelaufschlüssen bei Neapel (Freda u. Levis) 840.
Trappistenkäse, bosnischer (Adametz) 612.
Traubenzucker, Birotation (Tollens) 427. — Nachw. im Harn (Guillaume-Gentil) 338.
— sirupe, Eigenschaften (Stone u. Dichson) 847.
Trehalum (Scheibler u. Mittelmeier) 259.
Tri-acetyl-gallanilid (Schiff) 917.
— — gallussäure, Derivv. (Schiff) 917.
— äthylnitromethan, Synthese (Bewad) 1084.
Tri-amidophenol, Salze (Lumière u. Seyewetz) 436.
— amminkobaltsalze (Jörgensen) [illegible]
— benzolsulfotrimethylentriimid (Magnus-Lévy) 817.
— benzylamin (Mason) 751.
— phenylcarbinol, Darst. (Bouveault) [illegible]
— chloressigsäure, Verh. bei hoher Temperatur (Engler u. Steude) 257.
— cynnamyltetraureïd (Biginelli) [illegible]
— methyl-äthyl-aldehyd (Tissier) [illegible]
— — — alkohol (Tissier) 358.
— — — amin Tissier) 359.
— — — carbinol (Kondakow) 857.
— — äthylen (Kondakow) 857. — Verh. mit Br (Louguinine u. Kablukow) [illegible]
— — bernsteinsäure, Bildung aus Camphers. (Königs(967.
— — glutarsäure (Bischoff und Walden) 361.
— — phenylammoniumjodid (Pesci) [illegible]
— — phloroglucin (Hesse) 686.
— methylen-benzamidin (Pinner) 812.
— — disulfon (Baumann u. Walter) [illegible]
— methylolmilchsäurelakton (Hosäus) [illegible]
— nitro-butyl-toluol, Krystallform (Beckenkamp) 1001.
— — — xylol, Krystallform (Beckenkamp) 1001.
— — phenyloxamid (Perkin) 572.
— nitroxanil (Perkin) 572.
— oxy-alizarinblau (Gräbe u. Philips) [illegible]
— — anthrachinolinchinon (Gräbe und Philips) 483.
— — hexahydrocymol (Wallach) 105[illegible]
— oxydohydroiren (Tiemann und Krüger) 1090.
— phenyl-acetonitril, Darst. (Bouveault) [illegible]
— — benzol (Engler u. Dengler) 281.
— — methan (Biltz) 804.
— — pyrazol (Bischler) 426.
— — vinylalkohol (Biltz) 804.
— propyl-benzole (Brochet u. le Boulenger) 429.
— — betaïn (Chanal) 29.
— styrylamin (Posner) 436.
— thioacetaldehyde (Baumann) 798.
Trichter (Diehl) 518; (Wiederhold; v. Pacet) 705.
Trinkwasser, bakterienfreies (Schiplin) 766. — Nachw. v. Harn (Polak) 11[illegible] — Unters. (Wanklyn) [311]. — Vorreinigung durch Harn (Bettink) 54[illegible]
Trisazofarbstoffe, Erzeugung auf d. Faser (Farbenfabriken) 510*.
Trockenschrank (Spencer) 513. — mit Glycerin als Heizfl. (Müller) 3. — Siehe Luftbad.
Trona (Winkler) 620. — künstl. (Reinitzer) 953; (Winkler) 1009.
Tropin, Darst. (Farbwerke) 464*. — Formel (Eykman) 275.
Tuberculin, gereinigtes (Kühne) 1095.

Überkelbacillen, Einw. von hohen Temperaturen (de Man) 941.
Überkulose, neuer Fadenpilz (Jones) 283.
Uffe der Umgegend von Gießen (Roth) 885.
Unicin (Winterstein) 218.
Uracin (Church) 379.
Uracoverdin (Church) 379.
Urbine (Witt) 517.
Urmalin, chem. Grundformeln (Rheineck) 770.
— **krystall** (Lewis) 236.
Urnip, Düngungsverss. (Aikman) 878.
Utenmergelstruktur (Cole) 236.
Typhus-ausleerungen, Desinfektion (Dräer) 869.
— **morbidität** in München (Eisenlohr und Pfeiffer) 766.

Über-chromsäure, Natriumsalz (Häussermann) 413.
— **chromsäure** (Elbs) 560.
Universalapparat (Hofman) 519.
Unterchlorige Säure, gemischte Anhydride (Seliwanow) 29.
Untersalpetrige Säure (Paal) 10; (Thun) 318. — Bildung (Tanatar) 908.
Ureïdopropionsäure (Lengfeld u. Stieglitz) 568.
Ureometer (Hinds) 1070.
Uricedin (Goldmann) 234.
Urobilin, Best. im Harn (Bogomolow) 158; (Studensky) 668.
Urson (Gintl) 214.

Vaccinium Arctostaphylos, Bestandteile (Ssanotzki) 1096.
Valeriansäure, aktive, Darst. (Rogers) 713.
Vanadin, Photochemie (Liesegang) 635. — Verh. gegen Oxals. (Rosenheim) 525.
Vanadium, Darst. im elektrischen Ofen (Moissan) 193.
Vanillin (Lüdy) 333.
Vaseline, Resorption von der Haut (v. Sobieranski) 382.
Vegetation in Wasserstoff (Phipson) 876.
Veilchen, Riechstoff (Tiemann u. Krüger) 1090.
— **wurzel**, Glykosid (de Laire u. Tiemann) 821.
Ventilation (Wolffhügel) 1017. — natürliche (Tsuboi) 766.
Veratroylapophillensäure (Schranzhofer) 920.
Veratrumsaurer Kalk, trockene Dest. (Heinisch) 682.
Verbrennung (Lüpke) 677.
Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen (Berthelot u. Matignon) 252.
Verbindungen, ungesättigte, Reaktionen (Angeli) 48.
Verdampfungs-geschwindigkeit (Phookan) 792.
— **wärmen**, latente (Jahn) 412.
Verdauung, Einfl. von Kaffee und Thee (Schultz-Schultzenstein) 544.
Verdauungs-trakt, Resorption alkal. Erden (Raudnitz) 381.
— **vorgang** bei den tierfangenden Pflanzen (Göbel u. Löw) 1065.
Vergiftung durch Fischwaren (Griffiths) 602.
Verseifung, schnelle, für analytische Zwecke (Smetham) 599.
Vertikalanemograph (Emmerich u. Lang) 694.
Vesuvlava, Einschluß einer alten vulkanischen Gesteinsmasse (Scacchi) 840.
Vinyl-brucin (Meulenhoff) 761.
— **cyanid** (Moureau) 258.
— **strychnin** (Meulenhoff) 761.
— **verbindungen** (Meulenhoff) 761. 1065. 1099.
Violan (Penfield) 978.
Viskosimeter (Doolittle) 516.
Volksernährung in Neapel (Manfredi) 766.
Voltameter, Gebrauch von Cuprinitrit (Beach) 900.
Volum, kritisches, Best. (van Laar) 316.
Volumenometer (Myers) 554.
Vorlesungsversuche (Lüpke) 673. 677; (de Visser) 677. — Ätherifikation durch doppelte Zers. (Bertoni) 362. — mit Thonfiltern (Pukall) 63.
Vulkanische Ereignisse während d. Jahres 1892 (Knüttel) 729. — Herde am Golfe von Neapel (Lang) 1026.
Vulkanprodukte, staub- und haarförmige (Scacchi) 841.
Vulpinsäure (Kobert) 585.

Wägeapparat, neuer (Schweitzer) 675.
Wärme, tierische, Quelle (Rubner) 946.
Wachs, Unters. (Buchner) 395.
Wage, hydrostatische (Sartorius) 555.
Wagen, Reitersicherung (Markl) 510.
Wandflechte (Kobert) 585.
Waschflasche (Raikow) 1073.
Wasser, Apparat zur Entnahme v. Proben (Sclavo) 143. — bakteriologische Unters. (Griffiths) 64; (Drolsbach) 940; (Cassal) 1007. — Dissociation (Bredig) 467; (Wijs) 1047. — als katalyt. Substanz (Hughes) 139. — Reinigung v. Mikroben, Bakterien etc. auf elektrolyt. Wege (Hager) 1018; durch Sedimentieren (Hübner) 1018. — sanitäre Abschätzung (Siedler) 594. — Sterilisieren (Watt) 1017. — Unters. (Linde) [1120]. — volumetrische Zus. (Scott) 11. 190. — Zus. (Leduc) 141.
— **abkochapparat** (Rubner und Davids) 1041.
— **analyse**, Anw. von Natriumsuperoxyd (Rideal und Bult) 1031.

Wasser-bacillus, chemische Zus. (Nishimura) 1007.
— filtration (Koch) 227.
— gas, Anw. (Dicke) 1037.
— glas, weitere Anw. (Borntträger) 303.
— standsanzeiger, pneumatischer (Mente) 740.
— stoff, carburierter, Darst. (Lewes) 702*.
— — apparat (Goyder) 132.
— — ionabspaltung (Noyes) 140.
— — superoxyd (Gigli) 412. — absolut reines, Darst. (Crismer) 11. — Bildg. bei der freiwilligen Oxydation des Zn (Traube) 352. — Konst. (Traube) 353. — Molekulargewicht (Orndorff u. White) 188. 315; (Tammann) 1049. — Zerlegung durch die Zellen (Gottstein) 586.
— versorgung durch eisenhaltiges Grundw. (Rosenboom) 105. — der Stadt Magdeburg (Ohlmüller) 490.
Wein, Best. des Alkohols und Extrakts (Wetzke; Kulisch) 296; der freien und flüchtigen Säuren (Müller) 493. — Gehalt an SO_2, Estern u. Glycerin (Seifert) 177. — Nachw. und Inversion d. Rohrzuckers (Ossowsky) 1106.
Weine, Altern (Duclaux) 957. — altserbische u. macedonische (Anovic) 955. — von amerikanischen Reben (Roman) 629. — Beurteilung auf Grund d. chem. Unters. (Nessler) 179. — chem. Beurteilung (Nessler) 342. — Eisengehalt 177; (Carles) 630. — fuchsige, Verbesserung (Seifert) 303. — Konservierung mit Sulfo-β-naphtol (Sinibaldi) 1108. — künstliche Färbung 178. — mannithaltige (Jégon) 500. — des preufsischen Weinbaugebietes (Kulisch) 630. 955.
— prober (Horn) 732.
— säure, Ketonverb. (Mulder) 529. 644. — Oxydation in Ggw. v. Eisen (Fenton) 25.
— äther, Drehung (Freundler) 65. 681.
— säuren, stereoisomere, Giftigkeit (Chabrié) 329.
Weizen, ägyptischer (Mackenzie) 385. — Kulturverss. (Pasqualini u. Sintoni) 385.
— diastase (Jegorow) 212.
— kleber (Voit) 696.
Wendelsteingebiet (Fraas) 731.
Weymouthkiefer, Aschenanalysen (Weber) 375.
Whartonit (Penfield) 833.
Winkelgröfsen, stereochemische (Nickel) 676.
Wismut, elektrolytische Trennung von anderen Metallen (Smith u. Moyer) 336. — Einfl. auf Kupfer (Roberts-Austen) 176. — Phenate (Jasenski) 328. — Raffinierung (Knörtzer) 303. — Trennung v. Hg auf elektrolytischem Wege (Smith u. Moyer) 156; v. Kupfer (Classen) 496; (Smith) 986; von den Metallen der 5. u. 6. Gruppe (Cushman) 775.
Wismut-chlorid, Lichtempfindlichkeit (Liesegang) 305.
— methylgallat (Bietrix) 715.
— phenolate (Jassenski) 616.
— salze, basische organische (Voswinkel) 809.
— subgallat (Causse) 432. 682.
— sulfophosphat (Glatzel) 350.
Wolfram, Einw. von Gasen (Smith und Oberholtzer) 644. 712. — Darst. (Sternberg und Deutsch) 640*; im elektrischen Ofen (Moissan) 193.
Wolframate, Lichtempfindlichkeit (Liesegang) 305.
Wolframsäure, Verh. gegen Oxals. (Rosenheim) 525.
Wolframylchlorid, Einw. von Ammoniakgas (Smith u. Shinn) 527.
Wolfsmoos (Kobert) 535.
Wollfett, neues (Vulpius) 334. — Unters. (Berend) 162. — Verseifung (Spiegel) 335.
Wongkoudu (Perkin u. Hummel) 1064.
Würze (Jalowetz; Vogel u. Luff) 304; (Vogel u. Luff) 396. — aräometrische Prüfung (Sidersky) 299. — Kolorimetrie (Aubry) 698. — Zus. (Matthews und Forster) 304.

Xanthinkörper (Balke) 67.
Xanthogenamid (Pinkus) 48.
Xanthokobalt-bromid (Werner u. Miolati) 912.
— salze, Darst. (Jörgensen) 998.
Xanthorrhoeaharze (Bamberger) 328.
Xanthydrol (Meyer u. Saul) 209.
Xenotim, durchsichtiger, von Alexander County (Hidden) 976. — grüner, aus d. Golddistrikt von Brindletown (Hidden) 976.
Xylenol, mafsanalytische Best. (Keppler) 892.
— salol, Darst. (v. Nencki u. v. Heyden Nachf.) 856*.
Xylolmoschus, Krystallform (Beckenkamp) 1001.
Xylylendiamin (Gabriel u. Pinkus) 816.

Yttriumchlorid (Pettersson) 14.

Zähne, Fluorgehalt (Wrampelmeyer) 974. — Mineralstoffe (Gabriel) 943.
Zellkern (Zacharias) 461.
Zeolithe aus den Basalten v. Rochemaure (Gonnard) 1025.
Zimmt, Fälschung (de Nansouty) 950.
— säure, Kondensation mit Kohlenwasserstoffen (Karsten) 326.
— — dibromid, Trennung in aktive Komponenten (Erlenmeyer jun.) 369.
Zincum boracicum (Kraus) 1066.

Zink, maßanalytische Best. (Jean) 157. — Verbrennung (Traube) 352. — Verlust während d. Glühens v. Zinkoxyd (Blound) 394.
— borat (Kraus) 1066.
— salze, Elektrolyse (Vortmann) 1071.
— sulfophosphat (Glatzel) 350.
Zinn (Emich) 561. — Einw. auf Salpeters. (Walker) 21. — Erstarren verd. Lsgg. (Küster) 1047. — Trennung v. d. Metallen d. 5. u. 6. Gruppe (Cushman) 775.
— erz, Unters. (Moore) 293.
— — lagerstätten von Bolivia (Stelzner) 883.
— jodid, Krystallsystem (Retgers) 1000.
— säure, Verb. mit Oxalsäure (Péchard) 357.
— — dibromide, aktive (Liebermann; Liebermann und Hartmann) 369.
— tetrabromid, Krystallform (Retgers) 1000.
— waldit (Clarke) 771.
Zinnober, Darst. (Picton u. Linder) 702*.
Zirkon (Troost) 356. — Darst. (v. Crustschoff) 880. — Verflüchtigung u. Reduktion (Moissan) 190.
Zirkonerde, Darst. (Troost) 356. — natürliche (Fletcher) 237.
Zirkonium, Darst. (Troost) 191.
Zoisit (Hidden) 834.
Zucker, Best. mittels Phenylhydrazin (Laves) 298; in der Zuckerrübe (Pellet) 739. — Bildg. im Tierkörper (Seegen) 1096. — im Blut (Schenk) 548. — Nachw. und Best. im Harn (Wender) 670. — Raffination nach Soxhlet (v. Lippmann) 629. — Siehe: Traubenzucker, Rohrzucker etc.
— arten, neue Verbb. (Herzfeld u. Woff) 645. — Verh. im tierischen Organismus (Cremer) 693.
— fabrikation, Anw. d. Baryts (Beaufret) 1114. — Anw. d. Ca-Disulfits (Lachaux) 1114.
— hirse, organ. Säure (Carr) 499.
— lösungen, Löslichkeit von Schwermetallsalzen (Stern u. Fränkel) 916.
— rohr, Düngung (Garligs) 879.
— rüben, Anbau in d. nematodenführenden Lehmboden (Märcker) 121.
— saft, Reinigung durch Ca-Hydrat (Mittelmann) 1114.

Verzeichnis der Abbildungen

s. S. XXIX u. XXX.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwicklung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
—s. (am Schlufs) —säure.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

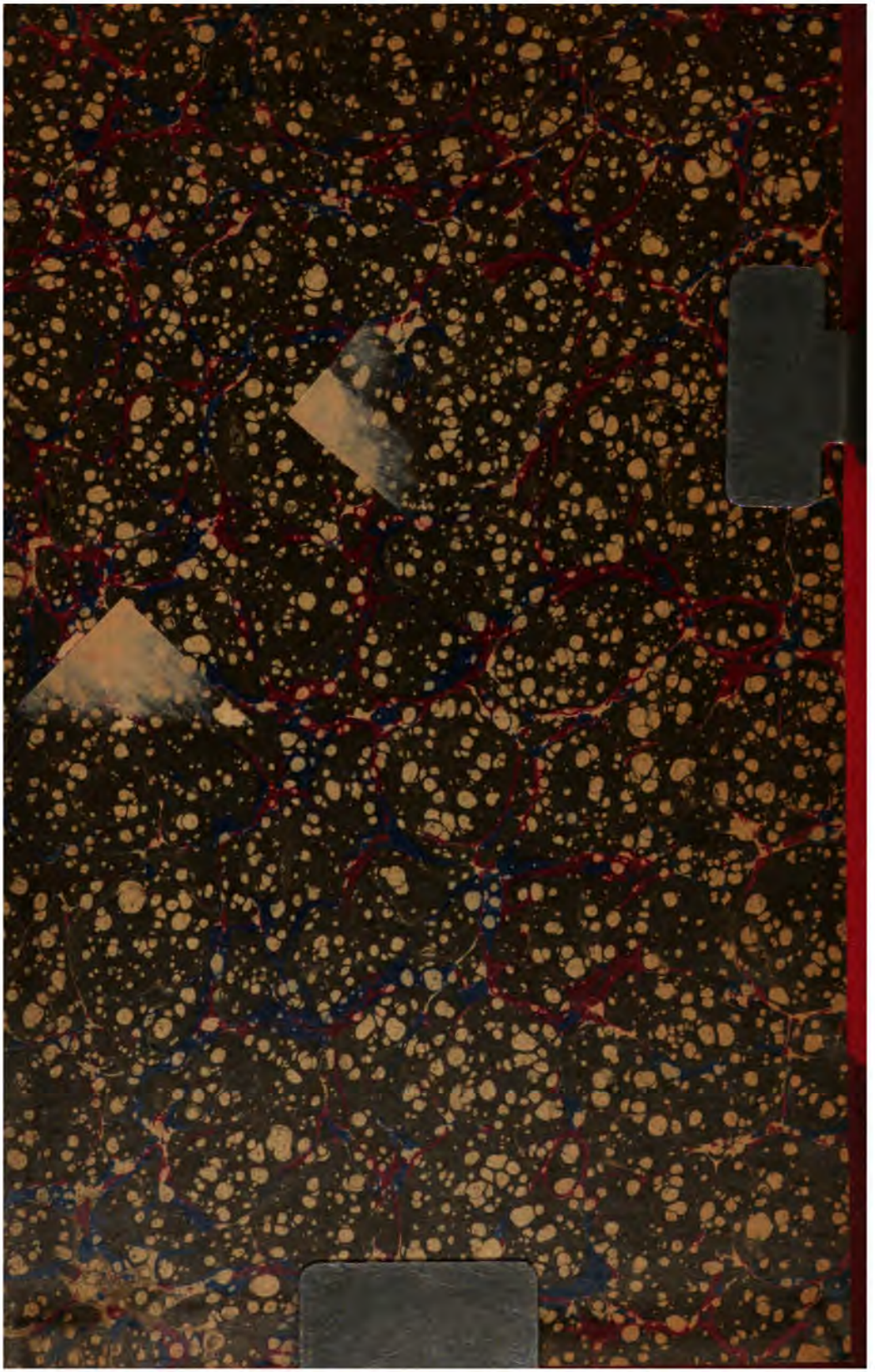
NON-CIRCULATING BOOK

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY 13163
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
7 DAYS	2-HR USE	
4	5	6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720